

# Metallien talteenotto litiumioniakuista

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Epäorgaanisen ja analyttisen kemian osasto

5.7.2018

Jermu Hakala



## Tiivistelmä

Pro gradu –tutkielman kirjallisessa osassa käsitellään litiumioniakkujen kierrättämisessä käytettyjä menetelmiä. Käsittelyn kohteena on erityisesti hydrometallurgisissa kierrätysprosesseissa käytetyt metallien talteenottomenetelmät, kuten saostus, neste-nesteuutto ja ioninvaihto. Tutkielmassa käsitellään myös litiumioniakkujen koostumusta sekä akuissa käytettyjen metallien tuotantoa ja käyttökohteita.

Kokeellisessa osassa tutkittiin litiumioniakkujen katodimateriaalin liuottamista rikkihapon ja vetyperoksidin avulla erilaisissa olosuhteissa. Katodimateriaalin liuottamisen jälkeen kobolttin, mangaanin, nikkelin ja litiumin selektiivistä talteenottoa liuoksesta tutkittiin käyttämällä erilaisia metallisieppareita ja ioninvaihtohartseja. Tulosten perusteella koboltti, nikkeli ja mangaani voidaan sitoa rikkihappoliuoksesta Lewatit<sup>®</sup> TP 260 ioninvaihtohartsin avulla litiumin jäädessä liuokseen.

## Esipuhe

Pro gradu –tutkielmani tehtiin syksyn 2017 ja kesän 2018 välisenä aikana Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen epäorgaanisen ja analyttisen kemian osastolla. Tutkielmani ohjaajana toimi dosentti Ari Väisänen.

Tutkielmassa käytetyn lähdemateriaalin etsimiseen käytettiin pääasiassa Google Scholar hakukonetta. Lähdemateriaalin etsimiseen käytettyjä hakusanoja olivat muun muassa *lithium ion battery*, *LIB recycling*, *metal recovery*, *hydrometallurgy* ja *cathode materials*. Lisäksi lähdemateriaalia etsittiin Jyväskylän yliopiston kirjaston sähköisistä ja painetuista aineistoista.

Haluan kiittää Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen henkilökuntaa hyvästä ja laadukkaasta opetuksesta. Erityiset kiitokset haluan antaa Ari Väisäselle loistavasta ohjauksesta tutkielman aikana sekä mielenkiintoisten kurssien ja laboratoriotöiden pitämisestä. Lisäksi haluan kiittää perhettäni ja avopuolisoani Rosaa tuesta opintojeni aikana.

Turussa 5.7.2018

Jermu Hakala

## Sisällysluettelo

Tiivistelmä .....	i
Esipuhe .....	ii
Sisällysluettelo .....	iii
Käytetyt lyhenteet.....	vi
KIRJALLINEN OSA .....	1
1 Johdanto .....	1
2 Litiumioniakku .....	2
2.1 Rakenne ja toimintaperiaate .....	2
2.1.1 Katodimateriaalit.....	4
2.1.2 Anodimateriaalit .....	7
2.1.3 Elektrolyytit .....	7
3 Litiumioniakkujen sisältämät metallit .....	9
3.1 Litium.....	9
3.1.1 Esiintyminen ja tuotanto.....	9
3.1.2 Käyttökohteet.....	11
3.2 Koboltti .....	12
3.2.1 Esiintyminen ja tuotanto.....	12
3.2.2 Käyttökohteet.....	14
3.3 Nikkeli.....	15
3.3.1 Esiintyminen ja tuotanto.....	15
3.3.2 Käyttökohteet.....	16
3.4 Mangaani.....	16
3.4.1 Esiintyminen ja tuotanto.....	17
3.4.2 Käyttökohteet.....	18
4 Litiumioniakkujen kierrätys .....	19
4.1 Esikäsittely .....	21
4.1.1 Varauksen purkaminen.....	22

4.1.2 Mekaaninen esikäsittely .....	22
4.2 Hydrometallurgia .....	23
4.2.1 Liuotus.....	23
4.2.2 Metallien talteenotto hydrometallurgisissa menetelmissä.....	28
4.2.2.1 Saostaminen .....	28
4.2.2.2 Neste-nesteuutto .....	30
4.2.2.3 Ioninvaihto .....	35
4.2.2.4 Elektrolyysi.....	40
4.3 Pyrometallurgia .....	42
4.4 Bioliuotus .....	43
5 Teolliset kierrätysprosessit.....	45
5.1 Glencore/Xstrata.....	45
5.2 Toxco/Retriev .....	46
5.3 Umicore.....	46
5.4 Accurec .....	47
5.5 Batrec .....	49
KOKEELLINEN OSA .....	50
6 Näytteet, reagenssit ja laitteet .....	50
7 ICP-OES mittaukset ja tulosten esittäminen.....	52
8 Näytteen rikkihappoliuotus.....	55
9 Metallien talteenotto SiliaMetS <sup>®</sup> -metallisieppareilla .....	58
10 Metallien selektiivinen saostaminen rikkihappoliuoksesta.....	60
11 Metallien sitominen ioninvaihtohartsilla.....	61
12 Metallien sitominen TP 260 ioninvaihtohartsilla .....	64
12.1 pH-arvon vaikutus metallien sitoutumiseen .....	64
12.2 Kontaktiajan vaikutus .....	65
12.3 Yhteenveto metallien sitoutumisesta .....	66
13 Metallien takaisinuuuttaminen TP 260 ioninvaihtohartsista.....	67

14 TP 260 ioninvaihtohartsin uudelleenkäytettävyys.....	70
14.1 Regenerointi .....	70
15 Metallien saostus takaisinuuhtoliuoksista.....	73
15.1 Vesipesut .....	74
15.2 Rikkihappopesut .....	74
15.3 Litiumin saostus.....	76
15.4 Koboltin, mangaanin ja nikkelin saostus .....	77
16 Yhteenveto .....	79
17 Lähdeluettelo .....	81

**Käytetyt lyhenteet**

A/O-suhde	vesi- ja orgaanisen faasin suhde
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> Induktiivisesti kytketty plasma –optinen emissiospektrometri
LCO	LiCoO <sub>2</sub> , litiumkobolttioksidi
m-%	Massaprosentti
NMP	N-metyylipyrrolidoni
PVDF	Polyvinyylideenifluoridi
TBP	Tributyylifosfaatti
til.-%	Tilavuusprosentti
TOA	Trioktyyliamiini
USD	Yhdysvaltain dollari



# KIRJALLINEN OSA

## 1 Johdanto

Litiumioniakut ovat tänä päivänä yleisin akkutyyppe kannettavassa elektroniikassa ja sähköautoissa korkean energiatihedyyden ansiosta. Alati kasvavan elektroniikan ja sähköautojen tuotannon takia litiumioniakuissa käytettävien metallien tarve ja käytöstä poistettavien akkujen määrä kasvaa.

Litiumioniakut sisältävät monia arvokkaita metalleja, kuten kobolttia, litiumia ja nikkeliä, joista etenkin koboltin varannot ovat lisäksi rajalliset. Ilman litiumioniakkujen kierrättämistä niiden sisältämät metallit voivatkin ajautua ympäristöön ja saastuttaa maaperän. Litiumioniakkujen kierrättäminen onkin tärkeää niin ympäristön kuin raaka-aineiden riittävyyden kannalta. Metallien pitoisuudet litiumioniakuissa ovat toisinaan malmien pitoisuuksia korkeammat, jolloin akkujen kierrättämisellä voidaan saavuttaa myös taloudellista hyötyä ja vähentää neitseellisten raaka-aineiden prosessointiin tarvittavaa energiaa ja niistä aiheutuvia päästöjä.<sup>1-3</sup>

Litiumioniakkujen kierrättäminen keskittyy pääosin akkujen katodimateriaalien sisältämien metallien talteenottoon. Kierrätysmenetelmät voidaan jakaa pyro- ja hydrometallurgisiin menetelmiin. Pyrometallurgisissa menetelmissä akut prosessoidaan korkeassa lämpötilassa, jolloin tuotteena on pääasiassa kobolttia, nikkeliä, kuparia ja rautaa sisältävä metalliseos. Hydrometallurgisissa menetelmissä akkujen katodimateriaalit liuotetaan erilaisten happojen avulla, jonka jälkeen metallit talteenotetaan liuksesta erilaisten menetelmien, kuten saostuksen tai neste-nesteuuton avulla. Prosessit keskittyvät etenkin arvokkaan koboltin talteenottoon, mutta tulevaisuudessa tulisi keskittyä myös litiumin ja muiden akkujen komponenttien, kuten elektrolyyttien, talteenottoon.

## 2 Litiumioniakku

Litiumioniakut ovat nousseet yleisimmiksi akkumateriaaleiksi viime vuosikymmenien aikana. Ensimmäisen litiumioniakun toi markkinoille Sony vuonna 1991.<sup>4</sup> Litium on keveytensä ja suuren pelkistymispotentiaalinsa ansiosta erinomainen metalli akkujen valmistukseen, jolloin siitä valmistetuilla akuilla on huomattavasti suuremmat energiatiheydet niin massan kuin tilavuudenkin suhteen muihin akkumateriaaleihin verrattuna.<sup>5</sup> Litiumioniakuissa on myös lähes kolme kertaa isompi jännite verrattuna nikkelpohjaisiin akkuihin ja itsepurkautuminen on huomattavasti vähäisempää, alle 5 % kuukaudessa verrattuna nikkelpohjaisten akkujen 20 - 30 %:iin.<sup>5</sup> Lisäksi litiumioniakut ovat ympäristön kannalta parempia moniin muihin akkumateriaaleihin verrattuna, sillä ne eivät sisällä erityisen vaarallisia raskasmetalleja, kuten lyijyä, kadmiumia tai elohopeaa. Näistä syistä litiumioniakut ovat tänä päivänä syrjäyttäneet nikkelimetallihydridiakut (NiMH) ja nikkelikadmiumakut (NiCd) pääasiallisena akkutyypinä kannettavassa elektroniikassa, kuten matkapuhelimissa ja kannettavissa tietokoneissa.<sup>6</sup> Lisäksi litiumioniakut ovat keveytensä ansiosta pääasiallinen akkutyyppe sähköautoissa.

Litiumioniakkujen ongelmana on niiden korkea hinta, joka johtuu etenkin akkujen sisältämän koboltin kalleudesta. Koboltin määrää litiumioniakuissa onkin pyritty vähentämään korvaamalla sitä muilla metalleilla kustannusten alentamiseksi. Lisäksi litiumioniakkujen ongelmana on niiden heikko terminen stabiilisuus, mikä voi aiheuttaa vaaratilanteita, jos akut ylikuumenevat tai –latautuvat. Edellä mainittujen ongelmien ratkaiseminen on tärkeää erityisesti sähköautojen kehittämisen kannalta, minkä takia litiumioniakut ovat jatkuvan tutkimuksen ja kehitystyön kohteena.<sup>5</sup>

### 2.1 Rakenne ja toimintaperiaate

Litiumioniakun kenno koostuu viidestä pääkomponentista: kennon kuoresta, katodista, anodista, elektrolyyttiliuoksesta, sekä separaattorista. Katodi koostuu kollektorina toimivasta alumiinifoliosta, joka on pinnoitettu yleisimmin litiumia sisältävällä metallioksidiseoksella. Katodimateriaaleina käytettyjä metallioksidiseoksia on tänä päivänä useita erilaisia ja ne koostuvat litiumin lisäksi useimmiten koboltista, nikkelistä ja mangaanista. Kennojen anodi koostuu kuparifoliosta, joka on pinnoitettu yleensä grafiitilla. Elektrodienvälissä on erottimena mikrohuokoista polymeeriä, yleensä polyeteeniä tai polypropeeniä, joka estää elektrodien fyysisen kontaktin toisiinsa sekä elektronien siirtymisen niiden välillä, mutta

samalla päästää litiumionit kulkemaan elektrodilta toiselle. Elektrolyyttiliuos koostuu orgaanisesta liuottimesta, johon on liuotettu erilaisia litiumsuoloja.<sup>3,5</sup>

Edellä mainittujen komponenttien osuus litiumioniakkujen massasta vaihtelee eri valmistajien välillä. Georgi-Maschler *et al.*<sup>6</sup> ovat määrittäneet eri komponenttien osuudet purkamalla akut manuaalisesti ja punnitsemalla erotetut komponentit. Heidän määrittämänsä keskimääräiset komponenttien osuudet litiumioniakkujen massasta on esitetty taulukossa 1.

**Taulukko 1.** Litiumioniakun keskimääräinen koostumus<sup>6</sup>

Komponentti	Massaprosentti akusta
Kuori	25
Katodimateriaali (LiCoO <sub>2</sub> )	25
Anodimateriaali (grafiitti)	17
Elektrolyytti	10
Kuparifolio	8
Alumiinifolio	5
Separaattori	4

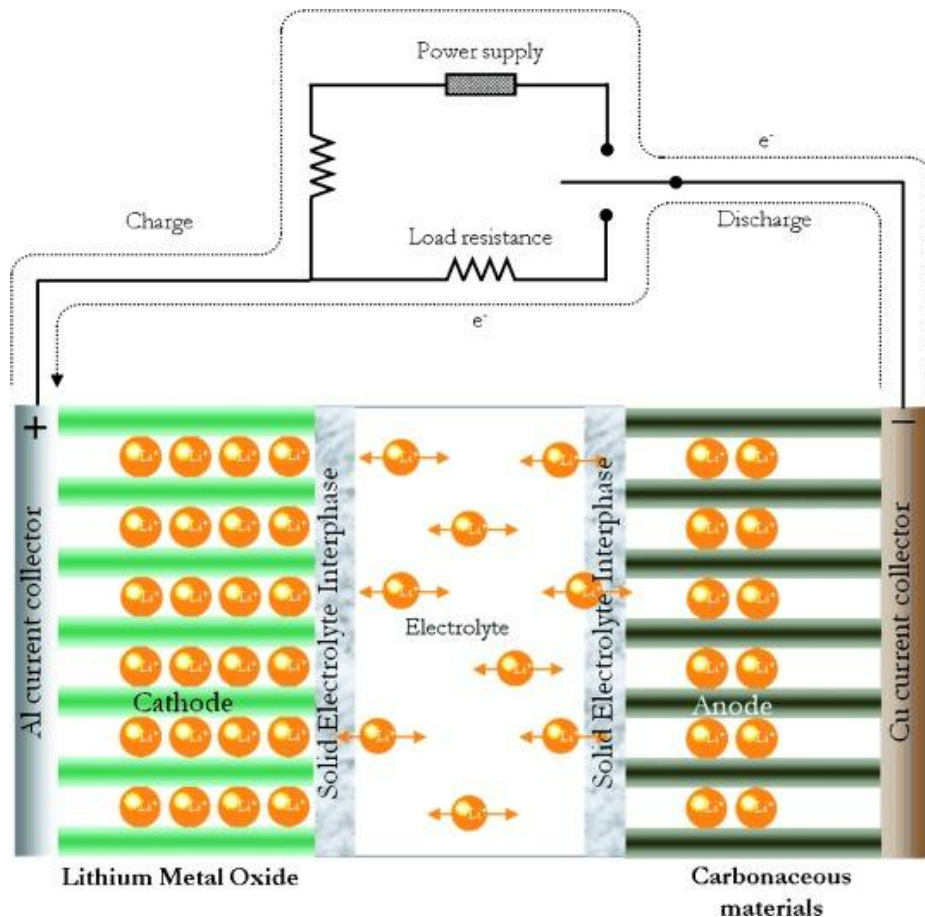
Litiumioniakut voivat sisältää useita akkukennoja riippuen käyttökohteesta, esimerkiksi Teslan sähköautojen akustot sisältävät yli 7000 kennoa.<sup>7</sup> Varsinaisten akkukennojen lisäksi litiumioniakut sisältävät akunhallintayksikön, joka säätelee akun latautumista ja estää ylilatautumisen tai syväpurkautumisen.<sup>8</sup>

Vaikka litiumioniakuissa käytetään useita erilaisia katodimateriaaleja, lataus- ja purkausprosessit ovat periaatteeltaan samoja. Esimerkiksi litiumkobolttioksidin ollessa katodimateriaalina ja grafiitin anodimateriaalina, voidaan lataus- ja purkausprosessit esittää yhtälön (1) avulla<sup>3</sup>:



jossa oikealle kulkeva reaktio esittää akun latausta ja vasemmalle kulkeva reaktio vastaavasti purkautumista. Kun litiumioniakkua ladataan, akun elektrodit liitetään ulkoiseen

virtalähteeseen mikä pakottaa elektronit siirtymään katodilta anodille ulkoisia johtimia pitkin. Samaan aikaan litiumionit siirtyvät elektrolyyttiliuoksen kautta katodilta anodille. Vastaavasti purkausprosessissa litiumionit siirtyvät grafiitin muodostamasta hilasta takaisin katodille. Litiumioniakun toiminta perustuu akun katodi- ja anodimateriaalien kykyyn vastaanottaa ja vapauttaa litiumioneita reversiibelisti.<sup>5,8</sup> Litiumioniakun toimintaperiaate on esitetty kuvassa 1.



**Kuva 1.** Litiumioniakun toimintaperiaate.<sup>9</sup> (lupa pyydetty)

### 2.1.1 Katodimateriaalit

Litiumioniakuissa käytetään katodimateriaaleina interkalaatioon kykeneviä yhdisteitä, joita voidaan kuvata kiinteiksi verkostoiksi, jotka pystyvät varastoimaan ja vapauttamaan vierasionin reversiibelisti. Litiumioniakuissa vierasioni on nimensä mukaisesti  $\text{Li}^+$ -ioni ja vastaanottava verkosto koostuu yleisesti siirtymämetallien oksideista tai polyanionisista yhdisteistä. Kyseiset katodimateriaalit voidaan jaotella niiden kiderakenteiden perusteella esimerkiksi kerrosrakenteisiin, spinelleihin ja oliviineihin. Yleisimpiä katodimateriaaleja ovat kerrostuneet  $\text{LiMO}_2$  metallioksidit, joissa M on joko koboltti, mangaani, nikkeli, alumiini tai

niiden yhdistelmä. Kyseisistä alkuaineista valmistetuilla kerrostuneilla katodimateriaaleilla on tällä hetkellä suurimmat energiatiheddet, joten ne hallitsevat markkinoita kannettavassa elektroniikassa ja sähköautoissa. Muut katodimateriaalit ovat huomattavasti harvinaisempia, mutta esimerkiksi litiumrauta-fosfaattia ( $\text{LiFePO}_4$ ) käytetään Kiinassa sähköbussseissa ja eräiden autonvalmistajien sähköautoissa.<sup>10,11</sup>

Litiumioniakuissa katodimateriaali tulee sitoa kollektorina toimivan alumiinifolion pinnalle sidosaineen avulla, jonka tulee olla inerttiä ja kestää hyvin sekä kuumuutta että sähköä. Sidosaineena käytetään lähes yksinomaan polyvinyylideenifluoridia (PVDF) sen lämmönkestävyyden ja inerttiyden takia.<sup>3</sup>

Litiumkobolttioksidi ( $\text{LiCoO}_2$ , LCO) on ensimmäinen ja edelleen yleisin katodimateriaali litiumioniakuissa. Huomattavimmat edut litiumkobolttioksidin käytöllä ovat sen suuri energiatiheys, vähäinen itsepurkautuminen, hyvä syklikestävyys sekä korkea purkautumisjännite.<sup>5,11,12</sup>

LCO:a koskevat haasteet liittyvät suurimmaksi osaksi kobolttiin. Koboltti on hyvin kallis alkuaine, mikä nostaa LCO:a sisältävien akkujen hintaa. Lisäksi koboltin ja litiumin varannot ovat rajalliset. Litiumkobolttioksidi ei ole myöskään termisesti stabiili materiaali, vaan voi ylikuumentessaan hajota ja vapauttaa happea eksotermisessä reaktiossa, mikä voi johtaa akun syttymiseen.<sup>11,13</sup>

LCO:n haittapuolien minimoimiseksi on pyritty etsimään muita potentiaalisia katodimateriaaleja. Koboltin korvaamiseksi on käytetty niin mangaania ( $\text{LiMnO}_2$ , LMO) kuin nikkeliäkin ( $\text{LiNiO}_2$ , LNO), jotka ovat huomattavasti kobolttia halvempia alkuaineita. Litiummangaanioksidin suurin ongelma liittyy sen heikkoon latauskestävyyteen. Litiumnikkelioksidin on taas havaittu olevan jopa litiumkobolttioksidia termisesti epästabiilimpi.<sup>11,14</sup>

Korvaamalla osa nikkelistä koboltilla ja lisäämällä alumiinia sekä magnesiumia on litiumnikkelioksidin termistä stabiilisuutta ja sähkökemiallista kykyä pystytty parantamaan. Kehitetyllä  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  (NCA) katodimateriaalilla on havaittu olevan korkea purkauskyky ja energiatiheys, minkä takia se on saavuttanut kaupallista suosiota. Esimerkiksi Teslan sähköautojen litiumioniakuissa käytetään katodimateriaalina NCA:ta.<sup>10,11</sup>

Koboltin, nikkelin ja mangaanin yhdistelmän  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ :n (NMC) on havaittu olevan erinomainen katodimateriaali, jolla on samanlainen ominaiskapasiteetti ja jännite kuin LCO:lla, mutta ollen samalla halvempi vähäisemmän kobolttimäärän takia. Katodimateriaalissa esiintyvien metallien suhteita vaihtelemalla akun ominaisuuksia voidaan muuttaa, yleisimmin käytetty suhde on  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ , josta käytetään yleisesti lyhennettä NMC-111. Muita käytettyjä suhteita ovat esimerkiksi NMC-622 ja NMC-811, joissa nikkelin määrä on kobolttia ja mangaania huomattavasti suurempi. Näissä katodimateriaaleissa on onnistuttu vähentämään koboltin määrää huomattavasti ilman, että akun ominaisuudet verrattuna perinteiseen  $\text{LiCoO}_2$ :iin ovat heikenneet merkittävästi. Taulukkoon 2. on listattu tarvittavat massat litiumille, koboltille, nikkelille ja mangaanille erilaisissa katodimateriaaleissa 1 kWh:n tuottamiseksi.<sup>10,11</sup>

**Taulukko 2.** Li, Ni, Co ja Mn tarve (kg/kWh) erilaisissa katodimateriaaleissa<sup>10</sup>

	Li	Co	Ni	Mn
LCO	0,113	0,959	0	0
NCA	0,112	0,143	0,759	0
NMC-111	0,139	0,394	0,392	0,367
NMC-622	0,126	0,214	0,641	0,200
NMC-811	0,111	0,094	0,750	0,088

Muita litiumioniakuissa käytettyjä katodimateriaaleja ovat muun muassa litiummangaanioksidi ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , LMO) ja litiumrautafosfaatti ( $\text{LiFePO}_4$ , LFP). Spinellirakenteinen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  on katodimateriaalina  $\text{LiCoO}_2$ :ta huomattavasti halvempi ja turvallisempi, mutta sen ongelmana ovat heikko kapasiteetti ja matala energiatiheys.<sup>14,15</sup> Litiumrautafosfaatti ( $\text{LiFePO}_4$ , LFP), joka on rakenteeltaan oliviini, on kasvattanut suosioitaan mahdollisena katodimateriaalina, sillä se on huomattavasti halvempaa ja ympäristöystävällisempää verrattuna kobolttia sisältäviin katodimateriaaleihin. Litiumkobolttioksidiin verrattuna litiumferrofosfaatti on lisäksi huomattavasti stabiilimpi ja sillä on parempi syklikestävyys ja kyky toimia laajemmalla lämpötila-alueella.<sup>5,11</sup>

### 2.1.2 Anodimateriaalit

Kaupallisissa litiumioniakuissa anodimateriaalina käytetään lähes täysin hiiltä. Grafiittimuodossa oleva hiili on anodissa sidottuna kuparifoliosta valmistettuun kollektoriin katodimateriaalien tapaan yleensä polyvinylideenifluoridilla (PVDF), mutta myös karboksimeetyliselluloosaa (CMC) ja styreenibutadieenikumia (SBR) käytetään sidosaineena. Huokoinen ja kerrostunut grafiittimateriaali sitoo litiumionit tasomaisten kerrostensa väliin, yhden litiumionin sitomiseen vaaditaan kuusi hiiliatomia. Grafiitista valmistettu anodi pystyy vastaanottamaan ja vapauttamaan litiumioneja erittäin tehokkaasti, eivätkä sen ominaisuudet heikkene merkittävästi useidenkaan lataus-purkaussyklien jälkeen. Grafiitilla on myös korkea sähkönjohtokyky, kohtuullinen energiatiheys ja lisäksi se on halpaa, minkä ansiosta se on pääasiallinen anodimateriaali litiumioniakuissa.<sup>8,11</sup>

### 2.1.3 Elektrolyytit

Litiumioniakuissa käytettävän elektrolyytin tulee kestää akun sisällä olevat kemialliset olosuhteet sekä jännitteet hajoamatta. Lisäksi elektrolyytin tulee olla inertti ja stabiili vaihtelevissa lämpötiloissa. Elektrolyyttiliuos koostuu yleensä poolisesta aproottisesta liuottimesta, johon on liuotettu erilaisia litiumsuoloja.<sup>5</sup>

Liuottimena käytetään usein erilaisia karbonaatteja, kuten dimetyyli-, dietyyli- ja etyleenikarbonaatteja. Käytettävän liuottimen tulee liuottaa tehokkaasti elektrolyytinä käytettäviä litiumsuoloja, mutta samalla sillä tulee olla matala viskositeetti ja sulamispiste, jotta litiumionien liike on korkealla tasolla vaihtelevissa lämpötiloissa. Akuissa käytetäänkin usein erilaisten liuottimien seoksia, jolloin elektrolyytin johtokyky, viskositeetti ja stabiilisuus pystytään säätämään halutunlaiseksi.<sup>5</sup>

Litiumioniakkujen elektrolyyteissä käytettyjä litiumsuoloja ovat esimerkiksi litiumheksafluorofosfaatti ( $\text{LiPF}_6$ ), litiumtetrafluoroboraatti ( $\text{LiBF}_4$ ), litiumperkloraaatti ( $\text{LiClO}_4$ ) ja litiumheksafluoroarsenaatti ( $\text{LiAsF}_6$ ). Käytettävissä suoloissa anioni ei saa hajota hapettumalla katodilla, mikä sulkee pois  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  tai  $\text{I}^-$ -anionin sisältävät suolat. Lisäksi käytettävän suolan tulee olla kemiallisesti ja termisesti stabiili, sekä sen ioninjohtavuuden, liukenemiskyvyn ja inerttiyden tulee olla hyvät käytetyssä orgaanisessa liuottimessa.  $\text{LiPF}_6$  on edellä mainituista litiumsuoloista paras, kun tarkastellaan kokonaisuutena turvallisuutta,

johtokykyä, dissosiaatiovakiota ja ionien liikkuvuutta. Litiumheksafluorofosfaatin haittapuolena on kuitenkin, että se reagoi veden kanssa muodostaen vetyfluoridia (HF), joka on erittäin korrosoiva yhdiste.<sup>5,9</sup>

Käytettävän elektrolyytin koostumus vaihtelee akkuvalmistajien välillä, mutta yleisesti käytetty elektrolyytti on 1 M  $\text{LiPF}_6$  liuotettuna 50:50 massasuhteessa olevaan seokseen etyleeni- ja dietyylikarbonaattia. Kyseinen elektrolyytti asettaa kuitenkin akun käytölle lämpötilarajaksi -20 - 50 °C, johtuen etyleenikarbonaatin korkeasta sulamispisteestä (-20 °C) ja litiumheksafluorofosfaatin reaktiivisuudesta korkeammissa lämpötiloissa (50 °C).<sup>9,16</sup>



### 3 Litiumioniakkujen sisältämät metallit

Litiumioniakut voivat sisältää useita erilaisia metalleja, joiden määrä voi vaihdella eri akkujen välillä huomattavasti. Kierrätyksen kannalta tärkeimpinä voidaan pitää taloudellisesti arvokkaimpia metalleja, joista litiumioniakkujen katodimateriaalit koostuvat. Näitä metalleja ovat koboltti, nikkeli, mangaani ja litium. Katodimateriaaleissa käytettävien metallien lisäksi litiumioniakut sisältävät myös huomattavan määrän kuparia ja alumiinia, joista valmistetut foliot on pinnoitettu elektrodimateriaaleilla, sekä terästä joista litiumioniakkujen kuoret voidaan valmistaa alumiinin lisäksi.

#### 3.1 Litium

Alkalimetalleihin kuuluva litium on kolmanneksi kevyin alkuaine ja kevyin metalli. Litiumin järjestysluku on 3 ja moolimassa  $6,941 \text{ g mol}^{-1}$ . Litium on varsin pehmeä metalli ja lisäksi sen tiheys on pienin metallisista alkuaineista, vain  $0,534 \text{ g cm}^{-3}$ . Litiumin sulamispiste on  $180,5 \text{ }^\circ\text{C}$  ja kiehumispiste  $1342 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Akkuteollisuuden kannalta litium on erinomainen metalli keveytensä ja elektrodipotentiaalinsa ansiosta, jolloin sen avulla voidaan valmistaa akkuja, joilla on erittäin korkea energiatiheys niin massan kuin tilavuudenkin suhteen.

##### 3.1.1 Esiintyminen ja tuotanto

Litium on kohtuullisen harvinainen metalli, maaperässä sitä on noin 20 ppm ja valtamerissä 0,17 ppm. Valtaosa, noin 59 %, maapallon käyttökelpoisista litiumesiintymistä sijaitsevat suolajärvissä ja suola-aavikoilla.<sup>17</sup> Korkean litiumpitoisuuden (pitoisuus noin 0,3 %) suolajärviä on etenkin Etelä-Amerikassa niin sanotun litiumkolmion alueella ja suurimpia litiumin tuottajamaita ovatkin Chile ja Argentiina.<sup>18</sup> Kaiken kaikkiaan suurimmat litiumvarannot ovat arvioiden mukaan Boliviassa Salar de Uynin suolatasangolla, joka on samalla maailman suurin suolatasanko, mutta litiumin tuotanto kyseiseltä alueelta ei ole tällä hetkellä taloudellisesti kannattavaa.<sup>19</sup> Suolajärvien käyttökelpoisuus litiumin tuotantoon riippuu sekä litiumin konsentraatiosta vedessä, että magnesiumin ja litiumin määrien suhteesta. Litium- ja magnesiumioneilla on hyvin samanlaiset ioniset ominaisuudet ja niiden

ionien säde on lähes sama, mikä tekee niiden erottamisesta haastavaa.<sup>20</sup> Liian korkea Mg/Li-suhde hidastaa veden haihtumista ja heikentää litiumin saantoja.<sup>19</sup> Näistä syistä monet esiintymät eivät ole taloudellisesti käyttökelpoisia.

Litiumia esiintyy myös yli 145 tunnetussa mineraalissa, jotka kattavat 25 % maailman litiumvarannoista.<sup>17,18</sup> Litiumin tuotannon kannalta tärkein mineraali on spodumeeni ( $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ ),<sup>17</sup> jonka suurimmat esiintymät sijaitsevat Australiassa. Suomesta on löydetty litiumia sisältäviä mineraaleja ja erityisen suuri esiintymä on löytynyt Kaustisten alueelta, jossa litiumia sisältävien mineraalien varannoiksi on arvioitu 8,065 miljoonaa tonnia.<sup>21</sup> Alueelle onkin suunnitteilla Euroopan suurin litiumkaivos. Vuonna 2013 spodumeenia louhittiin 13 eri esiintymästä, mutta tällä hetkellä litiumin tuottaminen on huomattavasti halvempaa suolajärvistä, mikä on rajoittanut spodumeenesiintymien hyödyntämistä.<sup>18</sup> Suurimmat litiumvarannot ja tuotantomäärät vuonna 2017 on esitetty valtioittain taulukossa 3.

**Taulukko 3.** Maailman litiumreservit ja tuotantomäärät valtioittain vuonna 2017<sup>22</sup>

<b>Valtio</b>	<b>Tuotanto (t)</b>	<b>Reservit (t)</b>
Argentiina	5 500	2 000 000
Australia	18 700	2 700 000
Chile	14 100	7 500 000
Kiina	3 000	3 200 000
Muut valtiot	1 600	166 000
<b>Yhteensä (pyöristetty)</b>	<b>43 000</b>	<b>16 000 000</b>

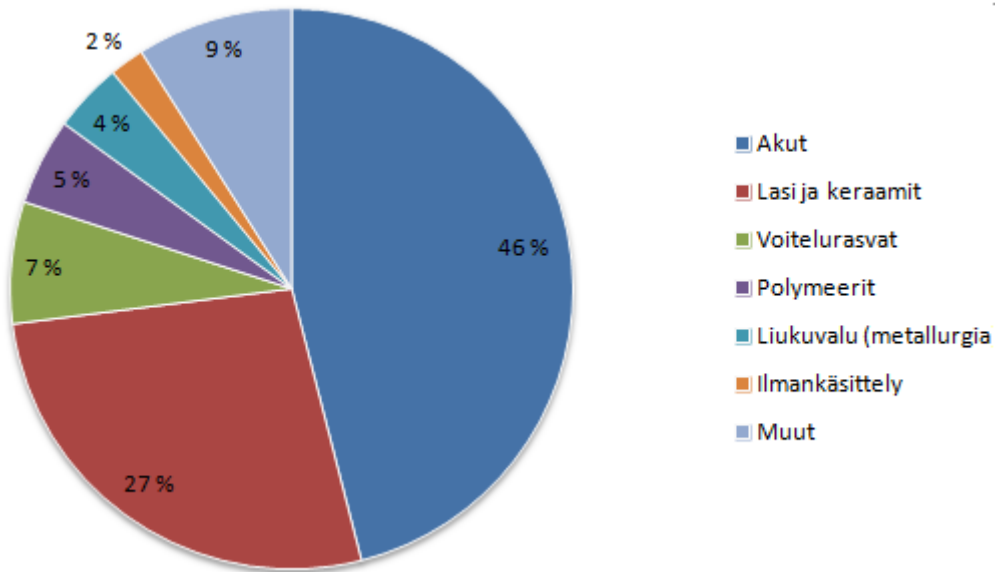
Suolavesistä litium erotetaan pumppaamalla litiumpitoista vettä suuriin haihdutusaltaisiin, joissa litium konsentroituu veden haihtuessa auringon lämmön vaikutuksesta. Prosessi kestää yleensä noin 12-18 kuukautta ja prosessin kannalta aurinkoiset, tuuliset ja vähäsateiset olosuhteet ovat tärkeitä. Suolavesi sisältää huomattavia määriä muita alkalimetalleja klorideina ja sulfaatteina, mitkä kiteytyvät haihdutuksen aikana eri aikoina. Konsentroituneeseen suolaveteen lisätään kalkkia, jonka avulla veden sisältämä magnesium pystytään poistamaan. Lopuksi konsentroituneeseen suolaveteen lisätään litiumin määrään verrattuna 1,8-kertainen määrä natriumkarbonaattia, jolloin litium saostuu vedestä litiumkarbonaattina.<sup>19</sup>

Litiumin tuottaminen spodumeenista on hyvin kallista ja energiaintensiivistä. Aluksi spodumeenimineraali jauhetaan hienojakoiseksi jauheeksi, jonka jälkeen se kalsinoidaan 1100 °C:ssa. Kalsinoitua malmia käsitellään rikkihapolla 250°C:ssa, minkä jälkeen saatu litiumsulfaatti liuotetaan veteen. Tämän jälkeen vesiliuoksesta erotetaan alumiinisulfaatti ja lopuksi litium saostetaan karbonaattina natriumkarbonaatin avulla.<sup>19</sup> Litiumin valmistusprosessi spodumeenista kestää viisi päivää, mikä on huomattavasti nopeampaa verrattuna suolajärvistä kerättävän litiumin prosessiin kuluvaan aikaan.<sup>20</sup>

Litiumin tuottaminen merivedestä on ollut esillä tasaisin väliajoin. Litiumin pitoisuus on kuitenkin merivedessä hyvin pieni, 0,17 mg/l ja samalla magnesiumin pitoisuus on hyvin suuri, 1,2 g/l, jolloin Mg/Li-suhde on yli 7000:1. Tämän takia veden haihduttamiseen tarvittaisiin valtavia haihdutusaltaita, jotta tuotantomäärät saataisiin vastaamaan nykyisillä prosesseilla suolajärvistä saataviin määriin.<sup>19</sup> Tutkimuksen kohteena ovat olleetkin erilaiset adsorbentit ja ioninvaihtomembraanit, joilla litiumia voitaisiin kerätä selektiivisesti merivedestä. Etenkin spinellirakenteisten mangaanioksidien on havaittu adsorboivan litiumioneja erittäin selektiivisesti.<sup>23</sup>

### 3.1.2 Käyttökohteet

Koska litium on hyvin reaktiivinen metalli, käytetään sitä yleensä yhdisteinä, pääosin litiumkarbonaattina ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) ja litiumhydroksidina ( $\text{LiOH}$ ). Vuonna 2015 litiumkarbonaatti kattoi 46 % ja litiumhydroksidi 19 % markkinoista.<sup>24</sup> Paristot ja akut ovat litiumin suurin käyttökohde, vuonna 2017 ne kattoivat 46 % litiumin kulutuksesta.<sup>22</sup> Litiumia käytetään paljon myös lasin ja keraamien valmistuksessa, joissa litiumkarbonaattia käytetään alentamaan sulamispistettä sekä vähentämään lämpölaajenemista, jolloin matalampien lämpötilojen ansiosta prosesseissa kuluu vähemmän energiaa.<sup>18,25</sup> Litiumkloridi ( $\text{LiCl}$ ) on erittäin hygroskooppinen yhdiste, minkä takia sitä käytetään kuivausaineena ilmankäsittelyssä, kun taas litiumhydroksidia käytetään sitomaan hiilidioksidia ilmasta suljetuissa systeemeissä, kuten sukellusveneissä ja avaruusaluksissa.<sup>25</sup> Muita litiumin käyttökohteita ovat esimerkiksi voitelurasvojen ja polymeerien valmistus. Litiumin käyttökohteet vuonna 2017 on esitetty kuvassa 2.



**Kuva 2.** Litiumin käyttökohteet vuonna 2017.<sup>22</sup>

### 3.2 Koboltti

Koboltti (Co) on siirtymämetalleihin kuuluva alkuaine, jonka järjestysluku on 27 ja moolimassa  $58,9332 \text{ g mol}^{-1}$ . Koboltin sulamispiste on  $1495 \text{ }^\circ\text{C}$ , kiehumispiste  $2870 \text{ }^\circ\text{C}$  ja sen yleisimmät hapetusasteet ovat +2 ja +3. Koboltti on ihmiselle tärkeä hivenaine, sillä se toimii B<sub>12</sub>-vitamiinin keskusatomina.

#### 3.2.1 Esiintyminen ja tuotanto

Koboltti on kohtuullisen harvinainen alkuaine maaperässä, jossa sitä on keskimäärin noin 20 ppm. Maaperässä koboltti ei esiinny lainkaan puhtaasti metallisessa muodossa, vaan usein sulfidi- ja arsenidimineraaleina, kuten kobolttiittina (CoAsS) tai skutterudiittina (CoAs<sub>3</sub>). Koboltin nimi juontaa alkunsa 1500-luvun Saksaan, jossa kaivostyöläiset uskoivat kobold nimisen taruelennon myrkyttävän rikkaita, hopeaa sisältäviä, mineraalisuonia koboltiksi kutsutulla malmilla. Tämä malmi aiheutti vakavia oireita sitä käsitelleille ja sulattaneille kaivostyöläisille, sillä hopeamalmin sijaan he käsitelivätkin smaltiittia (CoAs<sub>2</sub>), josta sulatuksessa vapautuneet arseenihöyryt aiheuttivat myrkytysoireita. Vasta vuonna 1739 ruotsalainen kemisti Georg Brandt julisti löytäneensä uuden alkuaineen, jonka hän nimitti koboltiksi saksalaisten käyttämän nimityksen mukaisesti.<sup>26</sup>

Valtaosin kobolttimineraaleista koostuvia esiintymiä on hyvin vähän ja ne ovat usein liian pieniä taloudelliselta kannalta hyödynnettäviksi. Kobolttia päätuotteena tuottavia kaivoksia on ollut muun muassa Yhdysvalloissa ja Kanadassa, mutta vuonna 2013 ainoa kobolttia päätuotteena tuottava kaivos sijaitsi Marokossa.<sup>27</sup> Kobolttia esiintyy kuitenkin huomattavia määriä nikkeli- ja kupariesiintymissä.<sup>27</sup> Valtaosa maailmassa tuotetusta koboltista tulee nikkelin ja kuparin tuotannon sivuvirroista, jolloin koboltti ei ole taloudelliselta kannalta kaivosten tärkein tuote. Tällöin koboltin tuotanto on riippuvainen erityisesti nikkelin ja kuparin tuotannosta ja kysynnästä. Ylivoimaisesti eniten kobolttia tuotetaan Kongon demokraattisessa tasavallassa, jonka tuotanto kattaa yli 50 % maailman kokonaistuotannosta ja samalla valtiolla on myös suurimmat tunnetut kobolttireservit.<sup>28</sup> Kongon demokraattisessa tasavallassa kobolttia tuotetaan pääosin kuparintuotannon sivutuotteena.<sup>28</sup> Muita suuria tuottajamaita ovat muun muassa Kiina ja Kanada. Taulukkoon 4. on listattu suurimpien kobolttia tuottavien maiden tuotantomäärät sekä kobolttireservit vuonna 2017.

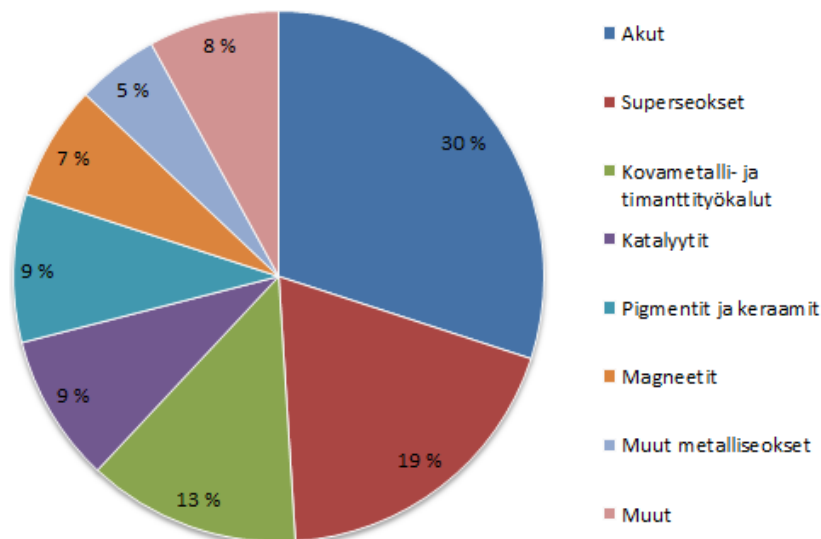
**Taulukko 4.** Koboltin tuotantomäärät ja reservit valtioittain vuonna 2017<sup>28</sup>

<b>Valtio</b>	<b>Tuotanto 2016 (t)</b>	<b>Reservit (t)</b>
Australia	5 000	1 200 000
Filippiinit	4 000	280 000
Kanada	4 300	250 000
Kongon demokraattinen tasavalta	64 000	3 500 000
Kuuba	4 200	500 000
Madagaskar	3 800	150 000
Venäjä	5 600	250 000
Muut valtiot	17950	933 000
<b>Yhteensä (pyöristetty)</b>	<b>110 000</b>	<b>7 100 000</b>

Suurimpia koboltin jalostajamaita ovat Kiina ja Suomi. Vuonna 2015 kobolttia jalostettiin 97400 tonnia, josta Kiinassa 48700 tonnia ja Suomessa 9615 tonnia, kattaen 50 % ja 9,9 % maailmalla jalostetusta koboltista.<sup>29</sup>

### 3.2.2 Käyttökohteet

Kobolttia käytettiin suurimmaksi osaksi pigmentteihin, mutta käyttökohteet laajenivat etenkin 1950-luvulla, josta lähtien koboltin tuotanto ja kysyntä ovat kasvaneet huomattavasti.<sup>27</sup> Kobolttia käytetään erilaisissa metalliseoksissa parantamaan esimerkiksi lämmön- ja kulutuskestävyyttä. Huomattava osa maailmalla tuotetusta koboltista käytetäänkin niin sanottujen superseosten valmistamiseen, joiden pääasialliset käyttökohteet ovat esimerkiksi kaasu- ja suihkuturbiineissa. Superseokset ovat lejeerinkejä, jotka kestävät erittäin korkeita lämpötiloja ja ovat vastustuskykyisiä lämmöstä aiheutuvalla korroosiolle ja väsymiselle. Myös monien kestopigmenttien valmistuksessa käytetään kobolttia. Tällaisia magneetteja ovat esimerkiksi AlNiCo- ja Samarium-koboltti-magneetit, joita käytetään magneettisissa tallennusvälineissä, sähkömoottoreissa ja generaattoreissa. Lisäksi kobolttia käytetään muissa metalliseoksissa lisäämään kulutuskestävyyttä, sekä työkaluissa kovametalliseoksina esimerkiksi volframikarbidin sidosaineena. Erilaiset metalliseokset ovat kokonaisuudessaan suuri käyttökohde koboltille, mutta litiumioniakkujen valmistaminen on noussut suurimmaksi yksittäiseksi koboltin käyttökohteeksi. Vuonna 2011 30 % maailmalla tuotetusta koboltista käytettiin akkujen valmistukseen.<sup>30</sup> Kuvassa 3 on esitetty suurimmat käyttökohteet koboltille vuonna 2011.



**Kuva 3.** Koboltin käyttökohteet vuonna 2011.<sup>30</sup>

### 3.3 Nikkeli

Nikkeli (Ni) on metallisen harmaa siirtymämetalleihin kuuluva alkuaine, jonka järjestysluku on 28 ja moolimassa 58,6934 g mol<sup>-1</sup>. Nikkelin sulamispiste on 1453 °C, kiehumispiste 2732 °C ja yleisin hapetusaste on +2. Nikkeli on ihmiselle haitallinen metalli: ihokosketus aiheuttaa monille ihmisille allergisia reaktioita ja nikkelipölyn hengittäminen voi aiheuttaa keuhkosityöpää.<sup>26</sup>

#### 3.3.1 Esiintyminen ja tuotanto

Nikkeli on 24. yleisin alkuaine maan kuoressa. Valtaosa maailmalla louhitusta nikkelistä tulee kahdesta erilaisesta mineraaliesiintymästä, jotka ovat lateriittiesiintymät ja sulfidiesiintymät. Lateriittiesiintymissä tärkeimmät malmimineraalit ovat nikkelpitoinen limoniitti sekä erilaisista nikkelisilikaateista koostuva garnieriitti, kun taas sulfidiesiintymissä tärkein malmimineraali on pentlandiitti. Noin 60 % tunnetuista nikkeliavarannoista on lateriittiesiintymissä ja 40 % sulfidiesiintymissä.<sup>31</sup> Nikkelin suurimmat tuottajamaat ja niiden reservit on esitetty taulukossa 5.

**Taulukko 5.** Nikkelin tuotantomäärät ja reservit valtioittain vuonna 2017<sup>31</sup>

<b>Valtio</b>	<b>Tuotanto 2017 (t)</b>	<b>Reservit (t)</b>
Australia	190 000	19 000 000
Brasilia	140 000	12 000 000
Filippiinit	230 000	4 800 000
Indonesia	400 000	4 500 000
Kanada	210 000	2 700 000
Kiina	98 000	2 900 000
Uusi Kaledonia (Ranska)	210 000	ei ilmoitettu
Venäjä	180 000	7 600 000
Muut valtiot	435 000	20 330 000
<b>Yhteensä (pyöristetty)</b>	<b>2 100 000</b>	<b>74 000 000</b>

Vaikka suurempi osa nikkelistä sijaitsee lateriittiesiintymissä, yli puolet maailmalla tuotetusta nikkelistä tuotetaan sulfidiesiintymistä, sillä nikkelin erottaminen lateriittimalmeista on monimutkainen ja vaikeampi prosessi verrattuna sulfidimalmien käsittelyyn. Sulfidimalmit prosessoidaan usein pyrometallurgisesti vaahdotuksen avulla konsentroidusta malmista, jolloin välituotteena saadaan usein myös kuparia sisältävä sulate (eng. matte), josta voidaan jalostaa puhtaita metalleja eri menetelmillä. Lateriittimalmien prosessointiin on käytössä pyro- ja hydrometallurgisia menetelmiä, jotka soveltuvat erilaisten malmityyppien prosessointiin. Pyrometallurgiset menetelmät ovat varsin energiaintensiivisiä lateriittimalmien käsittelyyn, sillä malmin sisältämä kosteus ja kidevesi täytyy poistaa prosessin alussa ja malmi täytyy kalsinoida ennen sulatusta. Nikkelimalmista valmistetaan pyrometallurgisesti joko sulatetta tai ferronikkeliä. Hydrometallurgisia menetelmiä ovat Caron prosessi, jossa kuivatun malmin sisältämä nikkeli ja mahdollinen koboltti pelkistetään aluksi 700°C:ssa, jonka jälkeen ne uutetaan ammoniakkiliuokseen, sekä korkean paineen happouutto (High pressure acid leaching, HPAL), jossa malmi uutetaan rikkihappoon korkeassa paineessa (5,4 MPa) ja lämpötilassa (245-270°C). Molemmissa hydrometallurgisissa menetelmissä nikkeli ja koboltti erotetaan lopuksi toisistaan neste-nesteuton avulla.<sup>32,33</sup>

### 3.3.2 Käyttökohteet

Yli kaksi kolmasosaa maailmalla tuotetusta nikkelistä käytetään ruostumattoman teräksen valmistamiseen,<sup>31</sup> jossa nikkeli lisää teräksen korroosiokestävyyttä ja lujuutta. Ruostumattoman teräksen lisäksi nikkeliä käytetään useissa muissa metalliseoksissa, esimerkiksi nikkelipohjaisissa superseoksissa ja alnico-magneeteissa. Kokonaiskulutukseen suhteutettuna nikkeliä käytetään pienempiä määriä elektrolyyttiseen pinnoitukseen ja akkujen valmistukseen.

### 3.4 Mangaani

Mangaani (Mn) on siirtymämetalleihin kuuluva hauras ja helposti hapettava alkuaine, jonka järjestysluku on 25. Sen moolimassa on 54,9380 g mol<sup>-1</sup>, sulamispiste 1246 °C ja kiehumispiste 2061 °C. Mangaani voi esiintyä usealla eri hapetusasteella, joista yleisimmät ovat +2 ja +4. Mangaani on elintärkeä hivenaine eliöille, esimerkiksi ihminen tarvitsee mangaania monien entsyymien toimintaan.



### 3.4.1 Esiintyminen ja tuotanto

Mangaani on varsin yleinen alkuaine, ollen 12. yleisin alkuaine maan kuorella. Tärkeimmät mangaania sisältävät mineraalit ovat pyrolusiitti, joka koostuu mangaanidioksidista ( $\text{MnO}_2$ ), sekä rodokrosiitti, joka koostuu mangaani(II)karbonaatista ( $\text{MnCO}_3$ ).<sup>26</sup> Koska mangaani on yleinen alkuaine maaperässä, tuotetaan sitä huomattavia määriä: vuonna 2017 mangaania tuotettiin maailmassa 16 miljoonaa tonnia.<sup>34</sup> Suurimmat mangaania tuottavat valtiot ja niiden reservit on esitetty taulukossa 6. Kaiken kaikkiaan mangaanivarantoja arvioidaan olevan maalla yli kolme miljardia tonnia ja valtamerien pohjassa esiintyvissä mineraalikertymissä jopa biljoona tonnia.<sup>26</sup>

**Taulukko 6.** Mangaanin tuotantomäärät ja reservit valtioittain vuonna 2017<sup>34</sup>

<b>Valtio</b>	<b>Tuotanto 2017 (tuhatta tonnia)</b>	<b>Reservit (tuhatta tonnia)</b>
Australia	2 200	94 000
Brasilia	1 200	120 000
Gabon	1 600	20 000
Etelä-Afrikka	5 300	200 000
Kiina	2 500	48 000
Muut valtiot	3 200	197 000
<b>Yhteensä (pyöristetty)</b>	<b>16 000</b>	<b>680 000</b>

Mangaanimalmin jalostukseen käytetään pyrometallurgisia ja hydrometallurgisia menetelmiä riippuen siitä, mihin tarkoitukseen jalostettua mangaania käytetään ja mikä mangaanipitoisuus malmissa on. Pyrometallurgisesti mangaanimalmista (mangaanipitoisuus > 40 %) valmistetaan pääosin ferro- tai piimangaania, joita käytetään terästeollisuudessa. Ferromangaani sisältää yleensä noin 76 % mangaania ja 7 % hiiltä ja se valmistetaan sulattamalla rauta- ja mangaanimalmia sähköuunissa tai masuunissa hiilen ja kalsiumoksidin kanssa. Piimangaania valmistetaan samalla tapaa, mutta sulatusvaiheessa malmien joukkoon lisätään lisäksi kvartseja. Piimangaani sisältää piitä 12-16 %, mangaania 65-68 % ja hiiltä noin 2 %.<sup>35</sup>

Hydrometallurgisten menetelmien avulla pystytään valmistamaan hyvin puhdasta ( $\geq 99,9\%$ ) mangaania. Yleisimmin mangaanimalmi pasutetaan aluksi mangaanioksidin muodostamiseksi, joka tämän jälkeen liuotetaan rikkihappoon. Saadusta liuksesta poistetaan epäpuhtaudet yleensä saostamalla: rauta hydroksidina kalkin avulla ja useat muut metallit, kuten Ni, Co ja Cu, sulfideina natriumsulfidin avulla. Mangaani eristetään puhdistetusta rikkihappoliuksesta elektrolyytisesti.<sup>35</sup>

### 3.4.2 Käyttökohteet

Puhdas mangaani on erittäin haurasta, minkä takia sitä käytetään pääosin erilaisissa metalliseoksissa erityisesti ferromangaanina. Valtaosa maailmassa tuotetusta mangaanista kuluu teräksen valmistamiseen. Mangaani vahventaa terästä ja samalla se sitoo rikkiä muodostaen rautasulfidia korkeammassa lämpötilassa sulavaa mangaanisulfidia, mikä parantaa teräksen muokattavuutta. Teräksen mangaanipitoisuus on tyypillisesti noin 1 %, mutta erittäin vahva mangaaniteräs, jota käytetään esimerkiksi rataaksoissa, sisältää mangaania noin 13 %.<sup>26</sup>

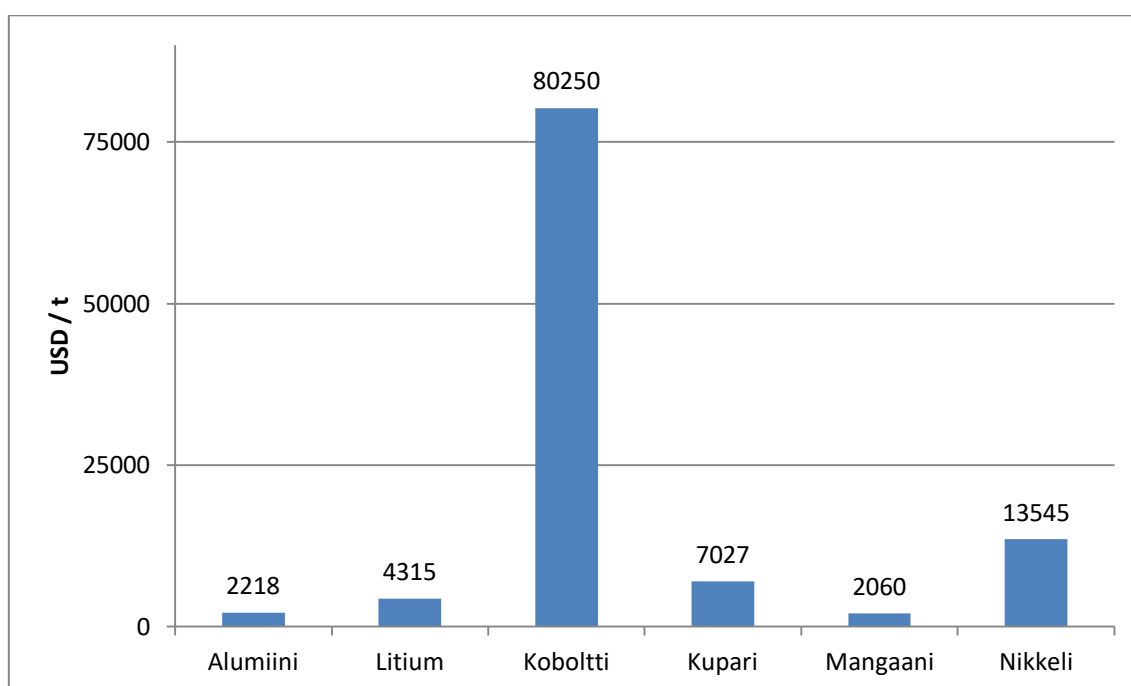
Elektrolyytisesti puhdistettua mangaania, joka ei sisällä rautaa, käytetään erilaisiin metalliseoksiin. Puhtaan mangaanin laaja käyttökohte on alumiiniseokset, joihin mangaania lisätään parantamaan korroosion kestävyttä ja mekaanisia ominaisuuksia. Muita käyttökohteita raudattomalle mangaanille ovat esimerkiksi akut, lannoitteet, rehut ja tiilien värjäys.<sup>26,34</sup>

## 4 Litiumioniakkujen kierrätys

Litiumioniakkujen käyttö on kasvanut huomattavasti viimeisten vuosien aikana, mikä on lisännyt myös muodostuvan jätteen määrää. Alati kasvavan kysynnän ja jätemäärän takia litiumioniakkujen kierrättäminen niiden sisältämien materiaalien talteenottamiseksi on ensisijaisen tärkeää niin ympäristön kuin alati ehtyvien materiaalivarantojen kannalta.<sup>3</sup> Käytettyjen litiumioniakkujen hävittämisessä kaatopaikoille on uhkana, että niiden sisältämät metallit, etenkin koboltti, nikkeli ja mangaani, vapautuvat ajan myötä akuista ja saastuttavat maaperän sekä mahdollisesti pohjavedet.<sup>2</sup> Lisäksi jo aiemmin mainitut ongelmat, kuten akkujen sisältämien elektrolyyttien muodostamat vaaralliset yhdisteet ja akkujen taipumus syttyä tuleen tai jopa räjähtää, voivat aiheuttaa ongelmia ja vaaratilanteita, jos käytettyjä akkuja ei käsitellä asianmukaisilla tavoilla.<sup>3,5</sup> Vuonna 2005 kerätystä 4000 tonnista litiumioniakkuja syntyi 1100 tonnia raskasmetalleja sekä yli 200 tonnia myrkyllisiä elektrolyyttejä.<sup>36</sup> Sähköautojen tuotannon kasvun myötä käytöstä poistettavien litiumioniakkujen määrä voi ylittää 25 miljardin kappaleen ja 500000 tonnin rajan vuonna 2020.<sup>3</sup> Tulevaisuudessa litiumin ja koboltin saatavuus voikin olla pullonkaulana sähköautojen tuotannossa ja etenkin litiumin osalta kierrätysastetta tulisi pystyä kasvattamaan huomattavasti, sillä arvioiden mukaan elektroniikan ja ajoneuvojen valmistamiseen vaadittavan litiumin määrä tulee ylittämään käytössä olevat litiumvarannot 25,5 miljoonalla tonnilla vuoteen 2025 mennessä, mikä nostaa litiumin hintaa ja johtaa entistä pienempien ja ympäristövaikutuksiltaan huonompien esiintymien hyödyntämiseen.<sup>3</sup>

Litiumioniakut sisältävät huomattavan määrän eri metalleja, toisinaan jopa malmien pitoisuutta enemmän, jolloin niiden kierrättämisellä voidaan vähentää kaivosteollisuudesta aiheutuvia päästöjä.<sup>1</sup> Litiumioniakkujen sisältämien kupari- ja alumiinifolioiden talteen ottaminen on melko helppoa sopivan esikäsitelymenetelmän avulla. Sen sijaan litiumioniakkujen katodimateriaalien sisältämien metallien kierrättäminen on huomattavasti monimutkaisempaa ja niiden talteenotossa keskitytään yleisesti koboltin ja nikkelin talteenottoon, usein litiumin kustannuksella. Litiumin talteenotto akuista ei ole vielä kannattavaa, sillä katodimateriaalien valmistamiseen käytetty litiumkarbonaatti on etenkin kobolttia halvempaa ja sen osuus akun massasta on huomattavasti muita arvokkaita metalleja pienempi.<sup>14</sup> Kuvassa 4 on esitetty litiumioniakkuihin käytettävien metallien hinta tammikuussa 2018. Kuten kuvasta voidaan havaita, on koboltin hinta moninkertainen verrattuna muihin akuissa käytettyihin metalleihin. Koboltilla onkin suuri rooli litiumioniakkujen kierrättämisen taloudellisessa kannattavuudessa.<sup>6</sup> Litiumin hinnan

arvioiminen on huomattavasti vaikeampaa. Litiumin hintaa voidaan arvioida yleisesti myydyn litiumkarbonaatin hinnan perusteella, mikä on noussut huomattavasti viime vuosien aikana. Vuonna 2015 Yhdysvaltoihin maahantuodun litiumkarbonaatin hinta oli noin 6200 - 7000 USD/t,<sup>37</sup> kun taas vuonna 2017 litiumkarbonaatin hinta oli 13 900 USD/t.<sup>22</sup> Kiinassa, jonka litiumin tuotanto nojaa pitkälti Australiasta maahantuodun spodumeenin jalostamiseen,<sup>22</sup> litiumkarbonaatin hinta on noussut satoja prosentteja maahantuonnin vähentyessä, sen ollessa jo yli 24 000 USD/t tammikuussa 2018.<sup>38</sup> Kuvassa 4 esitetty litiumin hinta on vertailun vuoksi laskettu litiumkarbonaatin hinnasta vastaamaan ainoastaan litiumin osuutta yhdisteen massasta.



**Kuva 4.** Litiumioniakkuihin käytettävien metallien hinnat tammikuussa 2018. Al, Co, Cu, Ni<sup>39</sup> ja Mn<sup>40</sup>.

Tulevaisuudessa litiumioniakkujen kierrättämisessä tulisi kehittää metallien talteenoton lisäksi myös akkujen sisältämien elektrolyyttien ja muovien talteenottoa, joiden avulla akkujen kokonaiskierrätysastetta pystyttäisiin kasvattamaan.<sup>6</sup>

Euroopan unioni on asettanut akkujen kierrätystä koskevan direktiivin 2006/66/EY, jolla pyritään kehittämään erilaisten akkujen kierrätystä. Valtioilla tulee olla keräysjärjestelmät, joiden avulla kuluttajat pystyvät kierrättämään käytetyt akut helposti. Direktiivin mukaan valtioiden tuli saavuttaa akkujen kokonaiskierrätysasteeksi 45 % vuonna 2016 ja litiumioniakuista tulee kierrättää vähintään 50 painoprosenttia. Lisäksi direktiivi kieltää

teollisuus- ja ajoneuvoakkujen hävittämisen polttamalla tai sijoittamalla kaatopaikalle. Sähköautojen akustojen kierrättämisessä vaadittava kokonaiskierrätysaste voidaan saavuttaa kohtuullisen helposti, sillä ne sisältävät varsinaisten akkukennojen lisäksi huomattavan määrän kaapeleita, kiskoja ja elektronisia komponentteja, jotka voidaan talteenottaa perinteisillä elektroniikkaromun kierrätykseen käytetyillä menetelmillä.<sup>8</sup>

Litiumioniakkujen kierrättämistä vaikeuttaa niiden vaihteleva koko ja rakenne, sekä monimutkaistuvat materiaalit etenkin katodimateriaalien osalta, jotka ovat jatkuvan kehitystyön alla. Litiumioniakkujen kierrättämistä pystyttäisiinkin yksinkertaistamaan ja energiankulutusta vähentämään, jos akkujen valmistus, luokittelu ja kierrätys yhtenäistettäisiin maailmanlaajuisesti, jolloin käsiteltävä materiaali olisi tasalaatuisempaa.<sup>2</sup>

Litiumioniakkujen kierrätys voidaan jakaa karkeasti hydrometallurgisiin ja pyrometallurgisiin menetelmiin. Hydrometallurgiset menetelmät ovat laajenevan tutkimuksen kohteena ja niiden etu on, että litiumioniakkujen sisältämät metallit saadaan otettua talteen hyvin puhtaina ja hyvällä saannolla. Metallien talteenotto hydrometallurgisissa menetelmissä on kuitenkin monimutkaista, jolloin monimuotoistuvat katodimateriaalit voivat aiheuttaa haasteita tulevaisuudessa. Pyrometallurgiset menetelmät on alun perin kehitetty muiden paristo- ja akkutyypin kierrätykseen, mutta ne soveltuvat myös litiumioniakuille. Etuna onkin, että nämä menetelmät pystyvät käsittelemään eri materiaaleista valmistettuja akkuja yhtäaikaaisesti. Haittapuolena on, että pyrometallurgiset menetelmät keskittyvät kuparin, koboltin ja nikkelin talteenottoon, litium menetetään prosessissa syntyvään metallikuonaan.<sup>6</sup> Pyrometallurgisilla menetelmillä ei myöskään kyetä ottamaan metalleja talteen suoraan puhtaina, vaan niiden eristämiseen vaaditaan aina hydrometallurgisia menetelmiä.<sup>8</sup>

#### **4.1 Esikäsittely**

Sekä pyrometallurgiset että hydrometallurgiset kierrätysmenetelmät sisältävät usein esikäsittelyvaiheen, jossa aluksi akussa mahdollisesti oleva varaus puretaan ja tämän jälkeen katodi- ja anodimateriaalit vapautetaan akun muista osista mekaanisen esikäsittelyn avulla.

### 4.1.1 Varauksen purkaminen

Ennen litiumioniakkujen mekaanista esikäsitelyä tulee niiden sisältämä varaus purkaa, sillä pienenkin varauksen omaavat akut voivat syttyä palamaan tai jopa räjähtää, kun niiden katodi ja anodi muodostavat oikosulun joutuessaan kosketuksiin toistensa kanssa mekaanisen esikäsitelyn aikana. Varauksen purkaminen voidaan suorittaa esimerkiksi natriumkloridiliuoksen (NaCl)<sup>41</sup> tai veden ja rautajauheen avulla.<sup>42</sup> Varauksen purkaminen voidaan suorittaa myös termisen esikäsitelyn avulla, jolla akun sisältämä elektrolyytti voidaan haihduttaa tai hajottaa kaikki akun sisältämät orgaaniset yhdisteet, jolloin akkuun mahdollisesti jäänyt varaus ei voi aiheuttaa epätoivottuja reaktioita.<sup>8</sup>

Vaihtoehtoisesti akku voidaan jäädyttää akun kuumenemisen ja syttymisen estämiseksi. Akun elektrolyytin jäädyttäminen estää sähkökemiallisten reaktioiden sekä oikosulun tapahtumisen murskausvaiheessa. Lisäksi jäädyttäminen tehostaa akkujen mekaanista esikäsitelyä haurastuttamalla materiaaleja.<sup>8</sup>

### 4.1.2 Mekaaninen esikäsitely

Mekaanisen esikäsitelyn avulla litiumioniakun sisältämä katodimateriaali pyritään erottamaan muista akun komponenteista, kuten muovi- ja teräskuorista, virrankerääjistä, sekä kupari- ja alumiinifolioista. Mekaanisen esikäsitelyn avulla pyritään helpottamaan seuraavia prosesseja, sillä akun muut komponentit voivat aiheuttaa ongelmia niin liuotus- kuin talteenottovaiheissakin. Lisäksi mekaanisen esikäsitelyn avulla materiaalin määrä pienenee, jolloin jatkokäsittely tehostuu kierrätyksen kohteena olevien komponenttien rikastuessa.<sup>36</sup> Yleisiä esikäsitelymenetelmiä ovat muun muassa murskaus, seulonta, magneettinen erottelu ja polttaminen, jolla pyritään poistamaan akun sisältämät orgaaniset aineet, kuten anodin grafiitti ja elektrodimateriaalien sidosaineet.<sup>2,8</sup>

Esikäsitelyvaiheissa voidaan käyttää myös N-metyylipyrrolidonia (NMP), jonka avulla katodi- ja anodimateriaaleissa sidosaineena käytettävä polyvinyylideenifluoridi pystytään liuottamaan. Tällöin katodi- ja anodimateriaalit voidaan erottaa helposti alumiini- ja kuparifolioista ja foliot voidaan kerätä vaivattomasti uudelleenkäytettäväksi. Polyvinyylideenifluoridin liukoisuus NMP:iin on suuri, jolloin NMP:a voidaan käyttää uudelleen useita kertoja.<sup>43</sup>

Litiumioniakkujen mekaanisen käsittelyn ongelmana on akkujen vaihteleva koko ja muoto, mikä vaikeuttaa etenkin sähköautojen akustojen kierrättämistä. Lisäksi ennen murskausta sähköautojen akustojen sisältämät yksittäiset akkukennot, joita voi olla akustossa tuhansia, tulee irrottaa muista komponenteista.<sup>7</sup>

## 4.2 Hydrometallurgia

Hydrometallurgialla tarkoitetaan metallien talteenottomenetelmiä, joissa talteen otettavat metallit liuotetaan ioneina happamaan tai alkaliseen vesiliuokseen. Liuottamisen jälkeen metallit pystytään ottamaan talteen puhtaana erilaisia prosesseja, kuten saostusta, neste-nesteuuttoa tai elektrolyysiä, hyödyntäen. Hydrometallurgiset menetelmät ovat varsin yleisiä kaivosteollisuudessa.

Litiumioniakkujen sisältämien metallien talteenotto hydrometallurgisin menetelmin on jatkuvan tutkimuksen kohteena ja laboratorioskaalassa toimivia menetelmiä on mahdollista toteuttaa myös teollisessa mittakaavassa. Pyrometallurgisiin menetelmiin verrattuna metallit voidaan saada talteen puhtaina tehokkaasti ilman haitallisia savukaasupäästöjä tai korkeaa energiankulutusta.<sup>2</sup>

### 4.2.1 Liuotus

Mekaanisen esikäsittelyn avulla muista akun komponenteista erotettu katodimateriaali liuotetaan yleensä epäorgaaniseen happoon, kuten vetykloridiin (HCl), rikkihappoon (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) tai typpihappoon (HNO<sub>3</sub>). Myös orgaanisia happoja, kuten oksaalihappoa (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>44</sup>, omenahappoa (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>)<sup>45</sup> ja sitruunahappoa (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>)<sup>46</sup>, on käytetty katodimateriaalien liuottamiseen. Mekaanisen esikäsittelyn jälkeen katodimateriaalin seassa on usein myös anodimateriaalin sisältämää grafiittia ja sidosaineena toimivaa polyvinyliideenifluoridia, jotka eivät liukene happoihin. Tällöin ne voidaankin poistaa yksinkertaisesti esimerkiksi suodattamalla, kun akkujen sisältämät metallit on saatu liukoiseen muotoon.<sup>47</sup>

Liuotuksessa käytetään happojen lisäksi yleisesti erilaisia pelkistimiä, jotka edistävät etenkin koboltin liukenemistä pelkistämällä sen hapetusasteelta +III hapetusasteelle +II, sekä

mangaanin liukenemistä pelkistämällä sen hapetusasteelta +IV hapetusasteelle +II.<sup>48</sup> Molempien metallien on havaittu liukenevan happoihin paremmin alemmalla hapetusasteella. Yleisesti käytetty pelkistin katodimateriaalien liuotuksessa on vetyperoksidi ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), jolla on saavutettu huomattavasti parantuneita tuloksia katodimateriaalien sisältämien metallien liuottamisessa. Vetyperoksidin lisäksi myös monia muita pelkistimiä on käytetty katodimateriaalien liuottamisen tehostamiseen.<sup>1,49</sup> Katodimateriaalien sisältämät metallit voidaan saada liukoiseen muotoon jo kohtuullisen laimeilla happoliuoksilla, jos liuotuksessa käytetään apuna pelkistimiä.

Vieceli *et al.*<sup>49</sup> ovat testanneet useita erilaisia pelkistimiä kannettavien tietokoneiden akuista kerättyjen katodimateriaalien liuottamisessa. He liuottivat katodimateriaalit 0,5 M rikkihappoon 60 °C:ssa, kiinteä/neste-suhteen ollessa 100 g l<sup>-1</sup>. Pelkistiminä he käyttivät 0,1 M natriumpyrosulfiittia ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), 0,1 M natriumsulfiittia ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), 6 til.-% vetyperoksidia, sekä kiinteänä lisättyä rautajauhetta, jonka määrä vastasi 0,1 M pitoisuutta. Lisäksi he suorittivat kokeet pelkällä 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :lla sekä tislattulla vedellä. He saavuttivat parhaimmat tulokset, kun käytetty pelkistin oli  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , jolloin noin 60 % litiumista, nikkelistä ja koboltista, sekä noin 70 % mangaanista kyettiin liuottamaan. Natriumpyrosulfiitti liuotti testatuista pelkistimistä keskimääräisesti vähiten epäpuhtauksina esiintyneitä rautaa, alumiinia ja kuparia. Heikoimmat tulokset saavutettiin rautajauheella lukuun ottamatta mangaania, jonka saannot olivat heikoimmat, kun pelkistimenä käytettiin vetyperoksidia. He arvelivat tämän johtuvan mangaanin heikosta kyvystä pysyä II hapetusasteella vetyperoksidia sisältävässä liuoksessa. Litiumin saannoista he havaitsivat, että parhaimmat saannot saavutettiin, kun liuotukseen käytettiin pelkkää rikkihappoa tai rikkihappoa ja natriumpyrosulfiittia. Tämän perusteella he päättelivät, että pelkistimen käytöllä ei ole vaikutusta litiumin liukoisuuteen.<sup>49</sup>

Zhang *et al.*<sup>50</sup> tutkivat vetykloridin, rikkihapokkeen ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) ja hydroksyyliammoniumkloridin ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) kykyä liuottaa litiumkobolttioksidia, sekä lämpötilan, reaktioajan, konsentraation ja kiinteä/neste-suhteen vaikutusta liuotustehokkuuteen. He olivat valinneet kyseiset reagenssit niiden pelkistävien ominaisuuksien takia, jolloin ne kykenivät pelkistämään koboltin alemmalle hapetusasteelle. He havaitsivat tutkimuksissa, että vetykloridihapolla ja hydroksyyliammoniumkloridilla pystyttiin liuottamaan yli 90 % molemmista metalleista, kun taas rikkihapokkeella metalleista kyettiin liuottamaan vain 65 %. He saavuttivat parhaimman liuotustehokkuuden 4 M vetykloridilla, lämpötilan ollessa 80 °C, reaktioajan 1 h ja kiinteä/neste-suhteen 1:10. Näissä



reaktio-olosuhteissa he saavuttivat yli 99 %:n liuotustehokkuuden sekä litiumin että koboltin osalta.<sup>50</sup>

Shin *et al.*<sup>47</sup> tutkivat rikkihapon ja vetyperoksidin kykyä liuottaa litiumioniakuista erotettua litiumkobolttioksidia. He tutkivat myös konsentraation, partikkelikoon ja materiaalin polttamisen vaikutusta liuotustehokkuuteen. Tutkimuksessa käytetyt litiumioniakut kävivät alussa läpi mekaanisen erottelun, jossa murskauksen, seulonnan ja magneettierottelun avulla akun sisältämä litiumkobolttioksidi pystyttiin erottamaan muista komponenteista, kuten teräs- ja muovikuoresta sekä kupari- ja alumiinifoliosta. Mekaanisen erottelun jälkeen tutkittava materiaali koostui lähes pelkästään litiumkobolttioksidista ja anodimateriaalina toimineesta grafiitista. Liuotustesteissä he havaitsivat, että koboltti ja litium pystytään liuottamaan täydellisesti käyttämällä 2 M rikkihappoa ja 15 til.-% vetyperoksidia, kun lämpötila oli 75 °C ja kiinteä/neste-suhde 50 g l<sup>-1</sup>. Litiumkobolttioksidin partikkelikoolla ei heidän havaintojensa mukaan ollut merkitystä liuotustehokkuuteen, kunhan liuottamiseen käytetyn hapon konsentraatio oli tarpeeksi korkea. Mekaanisesti esikäsitellyn näytteen polttamisella 900 °C:ssa he pyrkivät vähentämään orgaanisten materiaalien aiheuttamia ongelmia suodatusvaiheessa, mutta he havaitsivat polton heikentävän koboltin liukenemistä huomattavasti sen päällystyessä sulalla alumiinilla. Tästä syystä he eivät suositelleet materiaalin polttamista käytettäväksi prosessissa.<sup>47</sup>

Meshram *et al.*<sup>1</sup> käyttivät rikkihappoa litiumin, mangaanin, nikkelin ja koboltin liuottamiseen käytetyistä kannettavien tietokoneiden litiumioniakuista. Ennen happoliuotusta he poistivat akuista muovi- ja teräskotelot sekä anodin ja katodin mekaanisesti, jonka jälkeen he irrottivat katodimateriaalin alumiinifoliosta kuumentamalla katodia 30 minuutin ajan 250 - 300 °C:ssa. Katodimateriaalin liuotuksessa he testasivat rikkihappoa erilaisilla konsentraatioilla välillä 0,5-3 M. Tulokset osoittivat, että litiumin, nikkelin, ja mangaanin osalta saannot pysyivät lähes samana, kun happokonsentraatio oli välillä 1-3 M. Neljän tunnin liuotuksessa saannot olivat nikkelimille 96,3 %, litiumille 93,4 % ja mangaanille 50,2 %. Koboltin saannot puolestaan kasvoivat happokonsentraation kasvaessa ollen parhaimmillaan 66 %, kun käytössä oli 3 M rikkihappo. Liuottamisen tehostamiseksi he testasivat pelkistimenä toimivaa natriumvetysulfiittia (NaHSO<sub>3</sub>) erilaisilla konsentraatioilla välillä 0 - 0,25 M, rikkihapon konsentraation ollessa 1 M. He saavuttivat parhaimmat saannot, kun natriumvetysulfiitin konsentraatio oli 0,075 M, jolloin saanto nousi litiumin osalta 89,9 %:sta 92,1 %:iin, koboltin osalta 49,1 %:sta 77,1 %:iin, mangaanin osalta 48,5 %:sta 85,3 %:iin ja nikkelin osalta 94,7 %:sta 95,2 %:iin. NaHSO<sub>3</sub>:lla oli heidän mukaansa huomattava vaikutus koboltin ja

mangaanin liukenemisessä, pelkistäen ne alemmalle, helpommin liukenevalle hapetusasteelle. Heidän mukaansa litium ja nikkeli eivät käy läpi samanlaista pelkistysreaktiota, jolloin natriumvetysulfiitilla ei ole niiden liukenemiseen vastaavaa vaikutusta. He testasivat myös lämpötilan, liuotusajan ja kiinteä/neste-suhteen vaikutusta ja parhaimmat tulokset he saavuttivat, kun lämpötila oli 368 K, aika 4 h ja kiinteä/neste-suhde 20 g l<sup>-1</sup>. Näissä olosuhteissa he pystyivät liuottamaan 96,7 % litiumista, 91,6 % koboltista, 96,4 % nikkelistä ja 87,9 % mangaanista.<sup>1</sup>

Lee ja Rhee<sup>51</sup> tutkivat typpihapon kykyä liuottaa litiumkobolttioksidista valmistettua katodimateriaalia. He optimoivat liuotusolosuhteet typpihapon konsentraation, lämpötilan, kiinteä/neste-suhteen sekä pelkistimenä käytetyn vetyperoksidin määrän suhteen. Ennen typpihappoliuotusta litiumioniakut kävivät läpi termisen esikäsittelyn, jonka avulla katodimateriaali pystyttiin erottamaan akuista. Esikäsittelyn alussa he kuumensivat akkuja muhveliuunissa 150 °C:ssa tunnin ajan, jonka jälkeen ne silputtiin varta vasten tutkimukseen rakennetulla laitteella. Seuraavaksi näytteet kävivät läpi kaksivaiheisen lämpökäsittelyn sekä vibraatioseulonnan, joiden avulla elektrodimateriaalit irrotettiin kollektoreista. Lopuksi materiaalin sisältämä orgaaninen sidosaine ja hiili poltettiin pois 500 - 900 °C:ssa 0,5 - 2 tunnin aikana. Varsinaisissa liuotustesteissä he havaitsivat, että litiumin ja koboltin saannot kasvoivat 75 %:sta 85 %:iin ja 40 %:sta 85 %:iin, kun 1 M typpihapon joukkoon lisättiin 0,8 til.-% vetyperoksidia. He havaitsivat myös, että lämpötilan, typpihapon konsentraation ja vetyperoksidin määrän kasvaessa sekä kiinteä/neste-suhteen pienentyessä molempien metallien saannot kasvoivat. Testien perusteella he määrittivät, että liuotuksen optimiolosuhteet olivat 75 °C:n lämpötila, yhden tunnin liuotusaika, 20 g l<sup>-1</sup> kiinteä/neste-suhde, 1 M HNO<sub>3</sub> konsentraatio ja vetyperoksidin osuus 1,7 til.-%. Näissä olosuhteissa he pystyivät liuottamaan yli 95 % sekä litiumista että koboltista.<sup>51</sup>

Sun *et al.*<sup>44</sup> käyttivät oksaalihappoa ja vetyperoksidia litiumkobolttioksidin liuottamiseen. He suorittivat liuotustestit vesihauteeseen upotetussa reaktorissa, joka oli varustettu magneettisekoittajalla. He määrittivät optimiolosuhteet vaihtelemalla lämpötilaa välillä 40 - 90 °C, oksaalihapon konsentraatiota välillä 0,5 - 2 M, vetyperoksidin suhdetta välillä 0 - 20 til.-%, reaktioaikaa välillä 30 - 180 min ja kiinteä/neste-suhdetta välillä 10 - 90 g/l. Testien perusteella he määrittivät optimiolosuhteiksi: oksaalihapon konsentraatio 1 M, lämpötila 80 °C, reaktioaika 120 min ja kiinteä/neste-suhde 50 g l<sup>-1</sup>. Tällöin 98 % litiumkobolttioksidista reagoi oksaalihapon kanssa. Huomion arvoista heidän tutkimuksessaan oli, että koboltti ei päätenyt liuokseen, vaan saostui jäännökseen kobolttioksalaatin dihydraattina

( $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). He suodattivat kiinteän jäännöksen liuksesta ja määrittivät sen alkuainepitoisuuden ICP-AES:lla, jolloin he havaitsivat sen sisältävän 34,020 m-% kobolttia, sekä epäpuhtauksina 1,192 m-% mangaania, 0,482 m-% nikkeliä, 0,057 m-% litiumia ja 0,021 m-% alumiinia. Röntgendiffraktioanalyysin avulla he varmistivat jäännöksen sisältävän pääosin juuri  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :a, mutta havaittavissa oli myös jäänteitä reagoimattomasta litiumkobolttioksidista. Suodatuksen jälkeisen liuksen kobolttipitoisuudeksi he määrittivät  $0,02 \text{ g l}^{-1}$ .<sup>44</sup>

Li *et al.*<sup>46</sup> käyttivät sitruunahappoa ja vetyperoksidia matkapuhelimien litiumioniakuista mekaanisen ja termisen esikäsittelyn avulla erotetun katodimateriaalin liuottamiseen. Parhaat tulokset he saavuttivat, kun liuotuksen lämpötila oli  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , aika 30 min, sitruunahapon konsentraatio 1,25 M, vetyperoksidin määrä 1 til.-% ja kiinteä/neste-suhde  $20 \text{ g l}^{-1}$ . Näissä olosuhteissa he pystyivät liuottamaan yli 90 % koboltista ja lähes 100 % litiumista. Myös he havaitsivat vetyperoksidin merkittävän vaikutuksen koboltin ja litiumin liukenemiseen, saantojen noustessa koboltin osalta 25 %:sta 91 %:iin ja litiumin osalta 54 %:sta 99 %:iin, kun he vertasivat ilman vetyperoksidia ja vetyperoksidin kanssa suoritettuja liuotuksia keskenään. Sitruunahapon konsentraatiolla oli myös suuri vaikutus metallien liukenemiseen, koboltin saannon noustessa 16 %:sta 91 %:iin ja litiumin saannon noustessa 36 %:sta 99 %:iin, kun sitruunahapon konsentraatio nousi 0,3 M:sta 1,25 M:aan. Koboltin ja litiumin saannot kuitenkin laskivat huomattavasti, kun he kasvattivat sitruunahapon konsentraatiota edelleen.<sup>46</sup>

Li *et al.*<sup>52</sup> käyttivät sitruunahappoa ja vetyperoksidia liuottamaan litiumioniakkujen sisältämiä katodimateriaaleja, jotka oli valmistettu  $\text{LiCoO}_2$ :sta,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ :sta ja  $\text{LiCo}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ :sta. He testasivat erilaisia liuotusolosuhteita ja saivat parhaimmat tulokset, kun sitruunahapon konsentraatio oli 0,5 M, vetyperoksidin pitoisuus 1,5 til.-%, lämpötila  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , reaktioaika 60 minuuttia ja kiinteä/neste-suhde  $20 \text{ g l}^{-1}$ . Näissä olosuhteissa he pystyivät liuottamaan 99,1 % litiumista, 99,8 % koboltista, 98,7 % nikkelistä ja 95,2 % mangaanista.<sup>52</sup>

Li *et al.*<sup>45</sup> pyrkivät kehittämään litiumioniakkujen katodimateriaaleille ympäristöystävällisen liuotusmenetelmän koboltin ja litiumin talteenottamiseksi käyttämällä liuottamiseen DL-hydroksibutaanidihappoa ja vetyperoksidia. Ennen liuotusta he suorittivat litiumioniakuille mekaanisen ja termisen esikäsittelyn katodimateriaalin vapauttamiseksi. He selvittivät optimiolosuhteet litiumin ja koboltin liuottamiseksi vaihtelemalla DL-hydroksibutaanidihapon konsentraatiota välillä 0,5 - 3,0 M, vetyperoksidin pitoisuutta välillä 0 - 2,5 til.-%,

kiinteä/neste -suhdetta välillä 17 - 33 g l<sup>-1</sup>, lämpötilaa välillä 20 - 100 °C ja reaktioaikaa välillä 10 - 50 min. Ottamalla huomioon liuotustehokkuuden lisäksi energiankulutuksen sekä kemikaalien kulutuksen, määrittivät he parhaimmiksi liuotusolosuhteiksi: DL-hydroksibutaanin konsentraatio 1,5 M, vetyperoksidin konsentraatio 2,0 til.-%, kiinteä/neste-suhde 20 g l<sup>-1</sup>, 40 minuutin liuotusaika ja 90 °C:n lämpötila. Näissä olosuhteissa he pystyivät liuottamaan 93 % koboltista ja 94 % litiumista.<sup>45</sup>

#### 4.2.2 Metallien talteenotto hydrometallurgisissa menetelmissä

Litiumioniakkuihin käytetyissä hydrometallurgisissa menetelmissä liuotusvaihe on yleisesti varsin yksinkertainen ja akkujen sisältämät metallit saadaan lähes kokonaisuudessaan liukoiseen muotoon. Materiaalin uusiokäyttöä ajatellen akkujen sisältämien metallien selektiivinen erottaminen toisistaan on kuitenkin äärimmäisen tärkeää, mutta samalla hyvin haasteellista, johtuen katodimateriaalien vaihtelevista metallikoostumuksista. Yleisesti käytettyjä menetelmiä ovat saostaminen, neste-nesteutto, ioninvaihto ja elektrokemialliset prosessit.

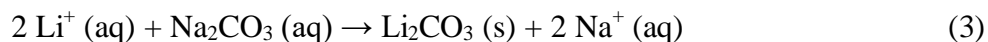
##### 4.2.2.1 Saostaminen

Selektiivinen saostaminen on usein halvin, yksinkertaisin ja ympäristöystävällisin menetelmä metallien erottamiseen happoliuoksesta. Saostaminen voidaan suorittaa erilaisten saostusreagenssien avulla tai liuoksen pH-arvoa nostamalla. Litiumioniakkujen kannalta saostaminen on erityisen tehokas erotusmenetelmä pelkästään LiCoO<sub>2</sub>:sta valmistettujen katodimateriaalien kohdalla, sillä litiumin suolat ovat usein helppoliukoisia. Tällöin koboltti voidaan saostaa liuoksesta esimerkiksi oksalaattina tai hydroksidina, litiumin jäädessä liukoiseen muotoon. Koboltti voidaan saostaa rikkihappoa sisältävästä liuoksesta oksalaattina ammoniumoksaalaatin avulla reaktioyhtälön (2) mukaisesti,<sup>53</sup> tai käyttämällä oksaalihappoa<sup>1</sup>.



Litiumkarbonaatin niukkaliukoisuus lähellä kiehumispistettä olevaan veteen on hyvin tunnettu ominaisuus, jota on käytetty hyväksi litiumin saostamisessa. Litium voidaan saostaa

karbonaattina alkaalisista liuoksista esimerkiksi kylläisen natriumkarbonaattiliuoksen avulla reaktioyhtälön (3) mukaisesti<sup>53</sup>, tai kuplittamalla liuosta hiilidioksidilla.<sup>54</sup>



Kylläisen natriumkarbonaattiliuoksen avulla on pystytty saostamaan ja ottamaan talteen noin 80 % litiumista.<sup>50,55</sup>

Viime vuosina yleistyneille, useita metalleja sisältäville, katodimateriaaleille selektiivinen saostaminen on haasteellista, eikä tätä asiaa koskevia tutkimuksia ole julkaistu kovinkaan paljoa. Etenkin nikkelin ja koboltin selektiivinen saostaminen on erittäin vaikeaa, niiden ollessa kemialliselta käyttäytymiseltään erittäin samankaltaisia.<sup>56</sup>

Meshram *et al.*<sup>1</sup> käyttivät oksaalihappoa saostamaan koboltin selektiivisesti rikkihappoliuoksesta, johon oli liuotettu litiumia, kobolttia, mangaania ja nikkeliä sisältävää litiumioniakun katodimateriaalia. He lisäsivät oksaalihappoa tipoittain rikkihappoliuokseen, jolloin koboltti saostui selektiivisesti kobolttioksaalaatin monohydraattina ( $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). He testasivat lämpötilan vaikutusta koboltin saostumiseen ja havaitsivat, että nostettaessa lämpötilaa 308 K:stä 323 K:iin koboltin saanto nousi 78,42 %:sta 98,93 %:iin, mutta lämpötilaa nostettaessa edelleen koboltin saanto laski johtuen kobolttioksaalaatin liukenemisestä kuumaan liuokseen. Optimiolosuhteiksi kobolttioksaalaatin saostukseen he määrittivät 2 h reaktioajan, 323 K lämpötilan, 1,5 M oksaalihapon konsentraation ja pH:ksi 1,5. Saostumisen kobolttioksaalaattina he todensivat röntgendiffraktion avulla ja saostuman puhtaudeksi he määrittivät 95,91 %, sisältäen epäpuhtauksina 3,81 % nikkeliä, 0,28 % mangaania ja 0,0 % litiumia. Koboltin saostamisen jälkeen he saostivat mangaanin ja nikkelin kylläisen natriumkarbonaattiliuoksen avulla. Mangaanin he saostivat pH-arvossa 7,5, jossa 92 % mangaanista saostui  $\text{MnCO}_3$ :na. Mangaanin saostamisen jälkeen he saostivat nikkelin  $\text{NiCO}_3$ :na pH-arvossa 9 saavuttaen 89 %:n puhtausasteen. Viimeiseksi he saostivat litiumin liuoksesta litiumkarbonaattina lisäämällä kylläistä natriumkarbonaattiliuosta pH:ssa 14, jolloin näytteen sisältämä litium saostui 98 % puhtausasteella.<sup>1</sup>

Wang *et al.*<sup>55</sup> käyttivät useita erilaisia reagensseja saostamaan koboltin, mangaanin, nikkelin ja litiumin erilleen vetykloridiliuoksesta, jolla oli liuotettu  $\text{LiCoO}_2$ :sta,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ :sta ja  $\text{LiCo}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ :sta valmistettuja katodimateriaaleja. Ensimmäisessä vaiheessa he saostivat selektiivisesti mangaanin kaliumpermanganaatin ( $\text{KMnO}_4$ ) avulla pH:ssa 2.

Seuraavaksi he saostivat nikkelin dimetyyliyglyoksiimin ( $C_4H_8N_2O_2$ ) avulla pH:ssa 9, kun nikkelistä oli aluksi tehty  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ -kompleksi lisäämällä liuokseen ammoniakkin vesiliuosta. He havaitsivat tuloksista, että tällöin nikkelin mukana ei saostunut yhtään kobolttia. Nikkelin jälkeen he saostivat koboltin hydroksidina pH:ssa 11. Ennen saostusta he laskivat liuoksen pH:n vetykloridin avulla nolnaan, sillä ammoniakkilisäyksessä myös koboltti muodosti kompleksin  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ , joka on stabiili kompleksi, eikä saostu hydroksidina. Viimeiseksi he saostivat litiumin kylläisen natriumkarbonaattiliuoksen avulla lähes 100 °C:ksi kuumennetusta liuoksesta. Erilleen saostettujen metallien puhtausasteiksi he määrittivät: Mn 98,23 %, Ni 97,43 %, Co 96,94 % ja Li 96,97 %. Suurimpana epäpuhtautena kaikissa saostumisissa oli natrium.<sup>55</sup>

Zhu *et al.*<sup>53</sup> käyttivät ammoniumoksalaaattia ja natriumkarbonaattia koboltin ja litiumin saostamiseksi rikkihappoliuoksesta. Kokeiden perusteella he määrittivät koboltin saostuksen optimiolosuhteiksi 50 °C lämpötilan, 1h reaktioajan, pH:ksi 2 ja ammoniumoksalaaatin sekä koboltin suhteeksi 1,2:1. Näissä olosuhteissa he pystyivät saostamaan 94,7 % näytteen koboltista oksalaattina, puhtausasteen ollessa 99,68 %. He havaitsivat, että litiumia ei saostunut koboltin kanssa. Koboltin saostamisen jälkeen he saostivat litiumin natriumkarbonaatin avulla 50 °C:ssa ja pH:ssa 10, natriumkarbonaatin ja litiumin moolisuhteen ollessa 1,1:1,0. Litiumin saannoksi he saivat 71 % ja puhtausasteeksi 99,48 %.<sup>53</sup>

Joulié *et al.*<sup>57</sup> tutkivat metallien talteenottoa  $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,5}O_2$ :a (NCA) sisältävästä katodimateriaalista. He käyttivät natriumhypokloriittia hapettamaan koboltin hapetusasteelle III, jolloin he pystyivät saostamaan sen 4 M vetykloridiliuoksesta natriumhydroksidin avulla suurimmaksi osaksi ilman nikkelin saostumista. Parhaimmat tulokset he saavuttivat, kun NaClO:n ja Co:n moolisuhte oli 3:1 ja pH 3. Tällöin he kykenivät saostamaan 100 % koboltista 90,25 % puhtaudella. Huomattavimmat epäpuhtaudet olivat nikkeli ja alumiini. Koboltin saostamisen jälkeen he saostivat nikkelin liuoksesta hydroksidina pH:ssa 11. Nikkelin saannoksi he saavuttivat 99,99 % ja puhtausasteeksi 96,36 %.<sup>57</sup>

#### 4.2.2.2 Neste-nesteuutto

Neste-nesteuutto (eng. liquid-liquid extraction, LLE, myös solvent extraction, SX) on erotusmenetelmä, jolla komponentit erotetaan toisistaan hyödyntämällä niiden erilaista liukoisuutta kahteen toisiinsa sekoittumattomaan nesteeseen, jotka yleensä ovat vesi ja jokin

orgaaninen liuotin. Erotettavat komponentit ovat yleensä vesifaasissa, jolloin ne halutaan siirtymään orgaaniseen faasiin, jota lisätään vesifaasin joukkoon. Sekoituksen jälkeen kahden eri faasin välille muodostuu dynaaminen tasapainotila, jossa erotettavat komponentit ovat jakaantuneet faasien välille liukoisuusominaisuuksiensa perusteella. Onnistuneessa neste-nesteuutossa halutut komponentit ovat siirtyneet ja konsentroituneet orgaaniseen uuttoliuokseen, joka voidaan tämän jälkeen erottaa alkuperäisestä vesiliuoksesta. Vesiliuos, josta komponentit ovat siirtyneet orgaaniseen uuttoliuokseen, kutsutaan raffinaatiksi. Kun vesifaasi ja orgaaninen faasi on erotettu toisistaan, suoritetaan orgaaniselle faasille pesu puhtaalla vesiliuoksella. Pesulla pyritään poistamaan orgaaniseen faasiin mahdollisesti jääneet epäpuhtaudet. Pesun jälkeen erotetut komponentit halutaan usein takaisin vesifaasiin, jolloin suoritetaan niin sanottu takaisinuuhto. Takaisinuuhto on periaatteeltaan sama kuin varsinainen uuttovaihekin, mutta halutut komponentit siirtyvät orgaanisesta faasista esimerkiksi puhtaaseen ja laimeaan happoliuokseen. Uuton loputtua jäljelle jää siis usein kolme eri liuosta: alkuperäinen vesiliuos eli raffinaatti, josta halutut komponentit on poistettu ja joka sisältää epäpuhtaudet, orgaaninen faasi, josta suurin osa uutetuista komponenteista on uutettu pois, sekä vesiliuos, joka sisältää erotetut komponentit. Onnistuneen takaisinuuhton jälkeen orgaaninen faasi on puhdas, jolloin sitä voidaan käyttää uudelleen.

Uuton tehokkuutta voidaan kuvata jakaantumiskertoimen  $D$  avulla:

$$D = \frac{C_o}{C_a}, \quad (4)$$

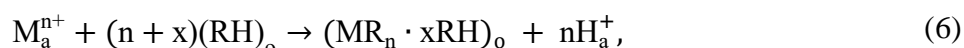
jossa  $C_o$  on erotettavan komponentin konsentraatio orgaanisessa faasissa ja  $C_a$  komponentin konsentraatio vesifaasissa. Kun halutaan tarkastella jonkin uuttoliuoksen tai uutthereagenssin kykyä erottaa kaksi komponenttia, esimerkiksi metalli-iona, toisistaan, voidaan kyseisten komponenttien jakaantumiskertoimien avulla laskea erotuskerroin  $S_{A/B}$ :

$$S_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}, \quad (5)$$

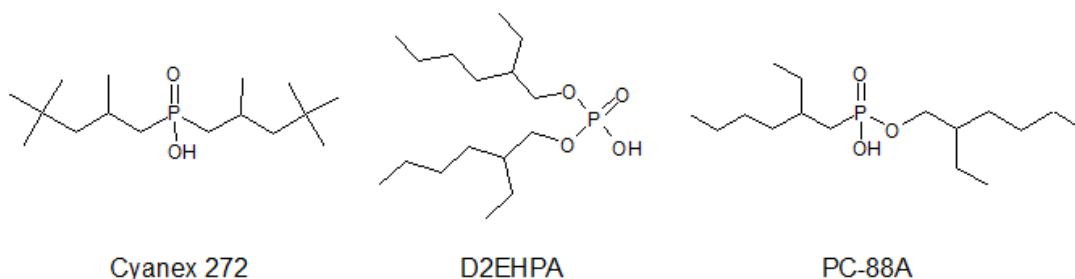
jossa  $D_A$  ja  $D_B$  ovat komponenttien A ja B jakaantumiskertoimet kyseisessä systeemissä. Erotuskertoimen avulla voidaan siis vertailla erilaisten uuttoliuosten ja -reagenssien kykyä erottaa kaksi komponenttia toisistaan selektiivisesti.

Nikkelin ja koboltin selektiivinen erottaminen sulfaattiliuoksesta on ollut hydrometallurgisten menetelmien ongelmana hydrometallurgiassa jo pitkään.<sup>58</sup> Kyseisten metallien erottaminen toisistaan on haasteellista, sillä niiden fysikaalis-kemialliset ominaisuudet ovat hyvin samankaltaiset, jolloin esimerkiksi klassisella saostuksella on hyvin vaikeaa erottaa metallit toisistaan puhtaana ja taloudellisesti kannattavalla tavalla.<sup>56</sup> Näiden metallien selektiiviseen erottamiseen onkin usein käytetty neste-nesteuuttoa. Koska metalli-ionit eivät juurikaan liukene orgaaniseen faasiin, orgaaniseen liuottimeen tulee liuottaa uuttoreagenssi, joka reagoi vesiliuoksen sisältämien metalli-ionien kanssa sitoen ne orgaaniseen faasiin. Tänä päivänä tarjolla on yli 40 erilaista kaupallista uuttoreagenssia, joista yli kymmenen on jatkuvassa käytössä teollisuudessa.<sup>58</sup> Oikean uuttoreagenssin valinta onkin neste-nesteuuton kriittisin osa, sillä sopivalla uuttoreagenssilla voidaan erottaa hyvinkin samankaltaisesti käyttäytyvät metallit, kuten juuri nikkeli ja koboltti, toisistaan selektiivisesti. Neste-nesteuuttoon vaikuttavat kuitenkin myös monet muut tekijät, kuten lämpötila, liuoksen pH ja erotettavien metallien konsentraatio liuoksessa.

Erytisesti fosfori-, fosfiini- ja fosfonihappopohjaisten organofosforiyhdisteiden on todettu olevan erinomaisia uuttoreagensseja nikkelin ja koboltin selektiivisessä erottamisessa. Happamat uuttoreagenssit sitovat metalli-ionit liuoksesta kationinvaihdon avulla reaktioyhtälön (6) mukaisesti<sup>58</sup>:



jossa alaindeksit  $a$  ja  $o$  kuvaavat vesifaasia ja orgaanista faasia,  $M$  metalli-iona,  $n$  metalli-ionin varausta ja  $RH$  orgaanista happoa. Yleisiä kaupallisia organofosforipohjaisia uuttoreagensseja ovat muun muassa di(2-etyyliheksyyli)fosforihappo (DEHPA tai D2EHPA), 2-etyyliheksyylifosfonihapon mono-2-etyyliheksyyliesteri (PC-88A) ja bis(2,4,4-trimetyylipentyyli)fosfiinihappo (Cyanex 272). Kyseisten uuttoreagenssien rakennekaavat on esitetty kuvassa 5.



**Kuva 5.** Cyanex 272:n, D2EHPA:n ja PC-88A:n rakennekaavat.



Nikkelin ja koboltin erotuskyvyn on todettu kasvavan järjestyksessä fosfiini- > fosfoni- > fosforihappo, mikä johtuu koboltin kanssa muodostuvan tetraedrisen kompleksin korkeammasta lipofiilisyydestä verrattuna oktaedriseen kompleksiin.<sup>56,58</sup> Taulukkoon 7. on listattu erilaisten uuttoreagenssien Co/Ni -erotuskertoimet, kun uuttoreagenssin konsentraatio on ollut 0,1 M Shell MSB 210:ssa, metalli-ionien konsentraatio 0,02 M, lämpötila 25 °C, pH 4 ja (A/O)-suhde 1.<sup>58</sup> Taulukosta voidaan havaita, että fosfiinihappopohjaisen Cyanex 272:n Co/Ni -erotuskerroin on 500-kertainen fosforihappopohjaiseen DEHPA:n verrattuna. Cyanex 272:a pidetäänkin erinomaisena uuttoreagenssina koboltin ja nikkelin erottamiseksi erityisesti kaivosteollisuudessa, joissa nikkelin konsentraatio liuoksissa on yleensä huomattavasti koboltin konsentraatiota suurempi.<sup>58</sup>

**Taulukko 7.** Co/Ni-erotuskertoimet DEHPA:lle, PC88A:lle ja Cyanex 272:lle<sup>58</sup>

Uuttoreagenssi	Co/Ni-erotuskerroin
DEHPA	14
PC88A	280
Cyanex 272	7000

Neste-nesteutto on kokonaisuudessaan erittäin tehokas menetelmä metallien talteenotossa. Sen etuina ovat muun muassa vähäinen energiankulutus ja kyky erottaa metallit toisistaan puhtaina ja hyvällä saannolla.<sup>12</sup> Neste-nesteuton ongelmana on kuitenkin, että käytettävät uuttoreagenssit voivat olla erittäin kalliita, mikä voi tehdä menetelmän käytöstä taloudellisesti kannattamatonta teollisessa mittakaavassa.<sup>12</sup>

Devi *et al.*<sup>59</sup> tutkivat nikkelin ja koboltin erottamista ja talteenottoa sulfaattiliuoksesta käyttämällä D2EHPA:n, PC-88A:n ja Cyanex 272:n natriumsuoloja. He valmistivat jokaisesta uuttoreagenssista 0,03, 0,05 ja 0,06 M konsentraatioilla olleet natriumsuolajohdannaiset lisäämällä tarvittavan määrän väkevää natriumhydroksidia liuottimena toimineeseen kerosiiniin ja sekoittamalla, kunnes faasit yhdistyivät. He suorittivat uuttokokeet liuoksesta, joka sisälsi 0,01 M koboltia ja nikkeliä sekä 0,1 M NaSO<sub>4</sub>:a. He havaitsivat, että D2EHPA:ta käytettäessä koboltin saannot kasvoivat, kun uuttoreagenssin konsentraatiota ja pH:ta kasvatettiin, mutta samalla erotuskerroin pieneni, koska nikkelin uuttuminen tehostui samaan tahtiin. PC-88A:n ja Cyanex 272:n tapauksissa he havaitsivat, että pH:n kasvattaminen lisäsi koboltin saantoja nikkelin uuttumisen ollessa mitätöntä, kun uuttoreagenssien konsentraatio

oli 0,03M. Parhaimmat Co/Ni-erotuskertoimet saavutettiin 0,05M Cyanex 272:lla pH:ssa 6,85, jolloin erotuskerroin oli 3936. He havaitsivat sekä PC-88A:n että Cyanex 272:n tapauksessa, että uuttoreagenssin konsentraation kasvattaminen yli 0,05 M:n sekä pH:n nostaminen tietyn arvon yli heikensivät nikkelin ja koboltin erottumista huomattavasti. Havaintojensa perusteella he totesivat Cyanex 272:n olevan paras vaihtoehto koboltin erottamiseen nikkelistä ja että erottumistehokkuus on erittäin herkkä pH:n vaihteluille.<sup>59</sup>

Wang *et al.*<sup>60</sup> tutkivat koboltin talteenottoa kuparia, mangaania, nikkeliä ja kobolttia sisältäneestä rikkihappoliuoksesta erilaisten uuttoreagenssien avulla. He liuottivat litiumioniakuista erotetut katodimateriaalit 3 M rikkihappoon vetyperoksidin toimiessa pelkistimenä. Ensimmäisessä vaiheessa he erottivat liuoksesta selektiivisesti mangaanin ja kuparin 20 % saippuoitumisasteella olleella D2EHPA:lla, joka oli liuotettu sulfonoituun kerosiiniin. He havaitsivat, että kupari ja mangaani pystyttiin erottamaan liuoksesta kahden uuton avulla, kun pH-arvot olivat 2,70 ja 2,60. Seuraavassa vaiheessa he erottivat koboltin nikkelistä käyttämällä sulfonoituun kerosiiniin liuotettua, 30 % saippuoitumisasteella ollutta PC-88A:ta. Parhaan erotussuhteen he saavuttivat pH:ssa 4,25, jolloin 80,13 % liuoksen sisältämästä koboltista saatiin siirrettyä orgaaniseen faasiin. Viimeisessä vaiheessa he takaisinuuuttivat koboltin orgaanisesta faasista ja saostivat sen kobolttioksalaatin dihydraattina. He määrittivät kobolttioksalaatin puhtaudeksi 99,5 % liuottamalla sen happamaan liuokseen ja määrittämällä alkuainepitoisuudet ICP-OES:lla.<sup>60</sup>

Kang *et al.*<sup>61</sup> kehittivät menetelmän kobolttisulfaatin talteenottamiseksi litiumioniakuista. He erottivat akkujen sisältämän katodimateriaalin mekaanisesti ja liuottivat sen käyttämällä 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:a ja 6 til.-% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:a. Saadusta happoliuoksesta he poistivat alumiinin, kuparin ja raudan pH:ssa 6,5 4 M NaOH:n ja 50 m-% CaCO<sub>3</sub>-liuoksen avulla. He menettivät noin 7 % koboltista epäpuhtauksien saostamisesta keraasaostumisesta johtuen. He testasivat koboltin erottamiseen happoliuoksesta Cyanex 272:n avulla eri saippuoitumisasteilla (25 - 75 %) ja konsentraatioilla (0,03 M - 0,54 M), sekä eri pH-arvoissa (4,5 - 6,5). Orgaanisena faasina he käyttivät kerosiinia ja kokeissa käytetty A/O-suhde oli 1:2. Neste-nesteuuton jälkeen he takaisinuuuttivat koboltin 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:lla. Parhaimmat tulokset he saavuttivat, kun Cyanex 272:n konsentraatio oli 0,4 M, saippuoitumisaste 50 % ja liuoksen pH 5,5-6. Tällöin 95-98 % koboltista ja 1 % nikkelistä siirtyi orgaaniseen faasiin, Co/Li- ja Co/Ni-erotuskertoimien ollessa noin 750. Koboltin takaisinuuutto A/O-suhteella 1/11,7 tuotti kobolttisulfaattiliuoksen, jossa koboltin pitoisuus oli 9,6 g/l ja epäpuhtauksien pitoisuus 50 mg/l. Kaiken kaikkiaan

kehitetyn menetelmän avulla he pystyivät ottamaan talteen 92 % näytteen sisältämästä koboltista.<sup>61</sup>

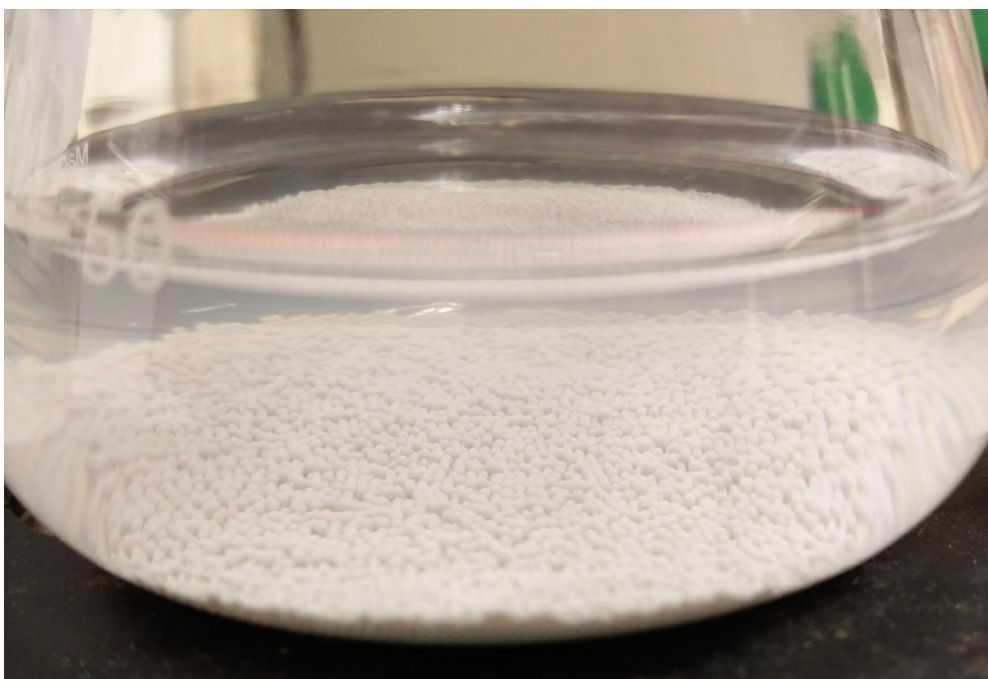
Virolainen *et al.*<sup>62</sup> ovat kehittäneet neste-nesteuuttoihin perustuvan menetelmän, jolla akkujen sisältämät koboltti, nikkeli ja litium voidaan ottaa talteen yli 99,5 % puhtausasteella, mikä on usein vaatimuksena akkuihin käytettäville metalleille. Heidän tavoitteenaan oli myös saada puhdas litiumia sisältävä raffinaatti mahdollisimman varhaisessa vaiheessa prosessia. He optimoivat talteenottomenetelmän synteettisen uuttoliuoksen avulla, joka sisälsi 14 g l<sup>-1</sup> kobolttia, 0,5 g l<sup>-1</sup> nikkeliä ja 2,8 g l<sup>-1</sup> litiumia. Heidän käyttämänsä uuttoreagenssit olivat PC-88A ja Cyanex 272, jotka olivat liuotettu Exxol D80:een. He suorittivat uuttokokeet molemmilla uuttoreagensseilla käyttämällä faasimodifikaattorina 5 til.-%:sta trioktyyliamiinia (TOA) tai tributyylifosfaattia (TBP), sekä ilman faasimodifikaattoria. He havaitsivat, että faasimodifikaattorin käyttö nostaa molempien uuttoreagenssien tapauksessa pH-arvoa, jossa koboltti ja nikkeli siirtyvät orgaaniseen faasiin. Lisäksi faasimodifikaattorin käyttö kasvatti PC-88A:n Co/Ni selektiivisyyttä, mutta heikensi tavoiteltua (Co+Ni)/Li selektiivisyyttä. He havaitsivat myös, että litiumia siirtyy huomattavia määriä orgaaniseen faasiin uuton aikana, minkä takia he pesivät orgaanisen faasin NiSO<sub>4</sub>-liuoksen avulla. Optimoidussa menetelmässä nikkeli ja koboltti erotettiin vesiliuoksesta Cyanex 272:n ja 5 % v/v TOA:n avulla pH:ssa 6,8-7,1, O/A-suhteen ollessa 0,77:1. Tämän jälkeen he pesivät orgaaniseen faasin sisältämän litiumin 0,3 M NiSO<sub>4</sub>-liuoksen avulla pH:ssa 6,5, O/A-suhteen ollessa 1,5:1. Lopuksi he takaisinuttivat nikkelin orgaanisesta faasista kolmivaiheisella vastavirtausuutolla, jolloin he saavuttivat koboltille 99,6 % puhtausasteen orgaanisessa faasissa ja vesiliuoksessa olleelle nikkelisulfaatille 99,7 % puhtausasteen.<sup>62</sup>

#### 4.2.2.3 Ioninvaihto

Ioninvaihto (eng. ion exchange, IX) on menetelmä, jonka avulla liuoksen sisältämiä ioneja voidaan sitoa kiinteään ioninvaihtomateriaaliin. Ioninvaihto on reversiibeli prosessi, jossa liuokseen lisätty kiinteä ja liukenematon ioninvaihtomateriaali vaihtaa siihen sitoutuneita ioneja liuoksen sisältämiin ioneihin. Esimerkiksi kationisen ioninvaihtomateriaalin avulla tapahtuva ioninvaihtoreaktio voidaan esittää yhtälön (7) avulla<sup>63</sup>:



jossa  $MA^+$  kuvaa ioninvaihtomateriaalia,  $A^+$  ioninvaihtomateriaalista liuokseen siirtyvää kationia ja  $B^+$  liuoksesta ioninvaihtomateriaaliin siirtyvää kationia. Ioninvaihtoprosessin aikana elektroneutraalisuuden tulee säilyä sekä ioninvaihtomateriaalissa että käsiteltävässä liuoksessa, minkä takia ioninvaihtomateriaaliin adsorboituu liuoksesta ja siitä vapautuu liuokseen aina ekvivalentti määrä ioneja.<sup>63</sup> Joutuessaan kosketuksiin liuoksen kanssa ioninvaihtomateriaali turpoo hydratoituessaan ja ioninvaihto tapahtuu ioninvaihto-materiaaliin sitoutuneessa vedessä, joka voi kattaa yli 50 % sen massasta.<sup>64</sup> Esimerkki ioninvaihtomateriaalin käytöstä on kuvassa 6.

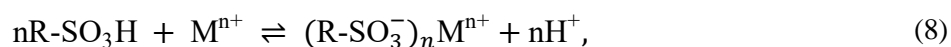


**Kuva 6.** Lewatit<sup>®</sup> TP 260 ioninvaihtohartsi rikkihappoliuoksessa.

Ioninvaihtomateriaalit voidaan luokitella niiden rakenteen ja alkuperän avulla orgaanisiin ja mineraalisiin ioninvaihtomateriaaleihin. Mineraalisia ioninvaihtomateriaaleja, joiden avulla ioninvaihto ilmiönä on alun perin havaittu, ovat esimerkiksi erilaiset kerrostuneet silikaatit tai alumiinisilikaatit, kuten zeoliitit.<sup>63,64</sup> Tänä päivänä mineraalisten ioninvaihtomateriaalien käyttö on vähäisempää ja rajoittuneempaa verrattuna synteettisiin orgaanisiin ioninvaihtomateriaaleihin, mutta niitä on käytetty raskasmetallien poistamiseen vesiliuoksista edullisuuden, runsaan saatavuuden ja selektiivisyyden takia.<sup>65</sup> Modernit orgaaniset ioninvaihtomateriaalit ovat usein huokoisia hartseja, joissa erilaisista kopolymeereista, kuten styreeni-divinyylibentseenistä, valmistettuun runkoon on sidottu erilaisia funktionaalisia ryhmiä käyttötarkoituksesta riippuen. Orgaaniset ioninvaihtajat voidaan jaotella polymeerirunkoon sidottujen funktionaalisten ryhmien ominaisuuksien perusteella kationisiin,

anionisiin ja kelatoiviin ioninvaihtomateriaaleihin. Riippumatta funktionaalisesta ryhmästä, tulee ioninvaihtomateriaalien olla hydrofiilisiä, niillä tulee olla korkea ioninvaihtokapasiteetti sekä kyky nopeaan ja reversiibeliin ioninvaihtoon ja lisäksi niiden tulee olla termisesti, kemiallisesti ja fysikaalisesti stabiileja.<sup>63</sup>

Kationiset ioninvaihtajat voidaan jaotella vahvasti happamiin ja heikosti happamiin ioninvaihtajiin niiden sisältämien funktionaalisten ryhmien perusteella. Vahvasti happamat ioninvaihtajat sisältävät sulfonihapporyhmän (-SO<sub>3</sub>H), joka pystyy vaihtamaan H<sup>+</sup>-ionin liuoksessa olevaan metallikationiin reaktioyhtälön (8) avulla<sup>65</sup>:



jossa R kuvaa ioninvaihtajan runkoa. Sulfonihapporyhmä pystytään liittämään kopolymeerirunkoon käsittelemällä kopolymeeriä väkevän rikkihapon avulla. Nimensä mukaisesti nämä ioninvaihtajat sisältävät vahvasti happaman funktionaalisen ryhmän, joka dissosioituu aina täydellisesti, jolloin ne toimivat laajalla pH-alueella. Sulfonihapporyhmän sisältävät vahvasti happamat ioninvaihtajat ovat yleisimmin käytettyjä ioninvaihtomateriaaleja. Heikosti happamat ioninvaihtajat sisältävät karboksyylihapporyhmän (-COOH), joka pystyy vaihtamaan H<sup>+</sup>-ionin metallikationiin reaktioyhtälön (9) avulla<sup>65</sup>:



Karboksyylihapporyhmä ei dissosioitu matalissa pH-arvoissa, mikä rajoittaa heikosti happamien ioninvaihtajien käyttöä. Ne soveltuvat yleisesti käytettäväksi liuoksissa, joiden pH-arvo on yli 4. Heikosti happamat ioninvaihtajat valmistetaan pääosin hydrolysoimalla polymetyyliakrylaattia tai polyakrylinitriiliä.<sup>63,64</sup>

Anionisten ioninvaihtomateriaalien avulla liuksesta pystytään sitomaan anioneja. Myös anioniset ioninvaihtomateriaalit voidaan luokitella vahvasti emäksisiin ja heikosti emäksisiin ioninvaihtajiin. Ioninvaihtoprosessissa vahvasti emäksiset ioninvaihtajat vaihtavat sisältämänsä hydroksidi-ionin (-OH) liuoksessa olevaan anioniin. Vahvasti emäksiset ioninvaihtajat sisältävät kvaternäärisen ammoniumryhmän, joka on sitoutunut materiaalin rungon bentseeniryhmään ja jotka ovat kaupallisissa tuotteissa usein kloridimuodossa. Vahvasti anioniset ioninvaihtajat voidaan jaotella vielä tyyppin I ja II ioninvaihtajiin, joista tyyppin I ioninvaihtajat sisältävät bentsyylitrimetyyliammoniumryhmän (-CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl) ja tyyppin II bentsyylidimetyylietanoli ammoniumryhmän (-CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sup>+</sup>Cl).

Molempien tyyppien avulla kyetään poistamaan kaikki anionit vesiliuoksesta, mutta tyyppin II ioninvaihtajilla on suurempi ioninvaihtokapasiteetti ja ne ovat helpommin regeneroitavissa. Tyyppin II ioninvaihtajat ovat kuitenkin kemiallisesti epästabiilimpia verrattuna tyyppin I ioninvaihtajiin. Heikosti emäksisten ioninvaihtajien funktionaalinen ryhmä on usein sekundäärinen amiini, kuten dimetyyliamiini ( $-\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)$ ), tai tertiäärinen aminiini, kuten trimetyyliamiini ( $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ). Yleisimmät heikosti emäksiset anioninvaihtajat sisältävät tertiäärisiä aminoryhmiä, joiden avulla liuoksesta pystytään vaihtamaan vahvat hapot, mutta ei neutraaleja suoloja tai heikkoja happoja. Anioniset ioninvaihtajat valmistetaan kaksivaiheisella synteesillä, jossa kopolymeerista valmistetaan aluksi kloorimetyloitu johdannainen vedettömissä olosuhteissa kopolymerin ja kloorimetyylimetyylieetterin ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ ) välisellä reaktiolla alumiinikloridin toimiessa katalyyttinä, jonka jälkeen liitetyn kloorimetyyliryhmän kloori korvataan halutulla amiinilla.<sup>63,64</sup>

Ioninvaihtomateriaalien polymeerirunkoon voidaan liittää myös erilaisia funktionaalisia ryhmiä, jotka pystyvät muodostamaan komplekseja erityisesti käsiteltävän liuoksen sisältämien metalli-ionien kanssa. Eräillä funktionaalisilla ryhmillä on taipumus sitoa vain muutamia erilaisia ioneja, jolloin niitä sisältävien ioninvaihtajien avulla on mahdollista talteenottaa metalleja selektiivisesti liuoksista. Monien funktionaalisten ryhmien muodostamien metallikompleksien stabiilisuus riippuu liuoksen pH-arvosta, jolloin pH-arvoa säätelemällä voidaan vaikuttaa kelatoivien ioninvaihtomateriaalien selektiivisyyteen tiettyjä metalleja kohtaan. Eräitä kelatoivissa ioninvaihtomateriaaleissa käytettyjä funktionaalisia ryhmiä on esitetty taulukossa 8. Lisäksi taulukkoon on listattu eräitä metalleja, joille funktionaalinen ryhmä on selektiivinen, sekä esimerkki kaupallisesta tuotteesta.<sup>63,64</sup>

**Taulukko 8.** Kelatoivissa ioninvaihtomateriaaleissa käytettyjä funktionaalisia ryhmiä

<b>Funktionaalinen ryhmä</b>	<b>Selektiivisyys</b>	<b>Kaupallinen hartsi</b>
Tiourea	Hg, Au, Ag, Pt	Lewatit <sup>®</sup> Monoplus TP 214
Tioli	Hg, Ag, Cu, Pb, Cd	Ambersep <sup>®</sup> GT74
Iminodietikkahappo (IDA)	Fe, Ni, Cu, Co, Pb	Lewatit <sup>®</sup> TP 207
Aminofosfonihappo	Pb, Cu, Zn, Ca, Mg	Amberlite <sup>®</sup> IRC747
Aminometyylifosfonihappo	Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Co	Lewatit <sup>®</sup> TP 260

Ioninvaihtoa käytetään erityisesti ultrapuhtaan veden valmistuksessa, jossa vahvasti kationisten ja anionisten ioninvaihtajien avulla kaikki veden sisältämät ionit voidaan poistaa ja korvata  $H^+$ - ja  $OH^-$ -ioneilla. Ioninvaihtoa voidaan käyttää myös erilaisten haitallisten tai arvokkaiden metallien talteenottoon tai poistamiseen erilaisista jäte- tai raaka-ainevirroista. Raskasmetallien erottamiseen on käytetty erityisesti vahvasti emäksisiä anioninvaihtohartseja, mutta kelatoivien hartsien käyttö on kasvussa, joiden avulla metalleja pystytään potentiaalisesti talteenottamaan selektiivisesti. Ioninvaihto soveltuu erityisen hyvin laimeille liuoksille, joista metallien talteenotto esimerkiksi neste-nesteuuton avulla ei ole taloudellisesti kannattavaa. Ioninvaihtoa on kaupallisesti käytetty nikkelin ja koboltin talteenotossa ja puhdistamisessa, joten menetelmä voi soveltua myös kyseisten metallien talteenottamiseen litiumioniakuista.<sup>63,64</sup>

Badawy *et al.*<sup>66</sup> tutkivat koboltin talteenottoa käytetyistä matkapuhelimien litiumioniakuista, joissa katodimateriaalina oli käytetty litiumkobolttioksidia, selektiivisen saostamisen ja kelatoivan ioninvaihtohartsin avulla. Kelatoivana hartsina he käyttivät polyamidioksiimihartsia, jonka he syntetisoivat polymerisoimalla akryylnitriiliä ja tämän jälkeen liittämällä amidioksiimiryhmät polyakryylnitriilin (PAN) ja metanoliin liuotetun 3 til.-% hydroksyyliamiinin välisellä reaktiolla. Litiumioniakut he käsittelivät aluksi leikkaamalla ne auki ja erottamalla jauhemaiset elektrodimateriaalit akkujen muista osista. Eri analyysien avulla he havaitsivat, että akuista erotetut elektrodimateriaalit koostuivat noin 47 %:sti  $Co_3O_4$ :sta, jonka lisäksi ne sisälsivät noin 25 % mangaanioksidia ja pienempiä määriä litiumin, kuparin, raudan, alumiinin ja nikkelin oksideja. Erottelun jälkeen he liuottivat yhteensä 4 grammaa elektrodimateriaalia 60 ml:aan 4 M HCl:a 80 °C:ssa yhden tunnin ajan, jonka jälkeen he suodattivat ja pesivät vedellä liukenemattoman hiilen. Materiaalien liuotuksen jälkeen he tutkivat metallien saostamista liuoksesta nostamalla liuoksen pH-arvoa NaOH-liuoksen avulla. He havaitsivat, että pH-arvossa 5,5 koboltista saostui 27,5 % muiden metallien saostuessa täydellisesti litiumia lukuun ottamatta. Saostuskokeiden jälkeen he tutkivat syntetisoimansa hartsin toimintakykyä eri olosuhteissa vaihtelemalla näyteliuoksen pH-arvoa välillä 3,5-6,5, hartsin määrän ollessa 0,02 ja 0,04 g ml<sup>-1</sup> ja kontaktiajan ollessa 15 ja 30 minuuttia. He havaitsivat, että liuoksen pH-arvolla oli huomattava merkitys koboltin talteenotossa, saannon ollessa 28,5 %, kun liuoksen pH-arvo oli 3,5 ja 100 %, kun liuoksen pH-arvo oli 6,0. Kobolttia kuitenkin saostui enemmän liuoksen pH-arvon noustessa, joten kokonaissaannon kannalta parhaiksi olosuhteiksi he määrittivät 30 minuutin kontaktiajan pH-arvossa 5,5 hartsin määrän ollessa 0,04 g ml<sup>-1</sup>. Tällöin he pystyivät talteenottamaan 91 % liuoksessa vielä olleesta koboltista, mikä vastasi 66 %:n kokonaissaantoa.<sup>66</sup>

#### 4.2.2.4 Elektrolyysi

Elektrolyysi on prosessi, jossa sähkövirran avulla kyetään tuottamaan erittäin puhtaita metalleja. Elektrolyysissä elektrolyyttiin, joka on kationeja ja anioneja sisältävä liuos, sijoitetaan kaksi elektroodia ja siihen aletaan johtamaan sähkövirtaa, joka saa elektrolyytissä aikaan hapetus-pelkistysreaktioita. Ulkoisen sähkövirran avulla elektrolyytin sisältämät kationit liikkuvat kohti negatiivisesti varautunutta katodia ja pelkistyvät vastaanottamalla elektroneja. Vastaavasti elektrolyytin sisältämät anionit liikkuvat positiivisesti varautuneelle anodille ja hapettuvat luovuttamalla elektroneja. Elektrolyytissä kationeina esiintyvät metallit pelkistyvät katodin pinnalle reaktioyhtälön (10) mukaisesti:



jossa M on elektrolyytissä oleva metalli ja z metallin varaus.

Elektrolyysiä on käytetty tarkastellun kirjallisuuden perusteella melko vähän metallien talteenotossa litiumioniakuista. Elektrolyysin avulla metallit kyetään parhaimmillaan talteenottamaan erittäin puhtaina, mutta prosessi kuluttaa erittäin paljon sähköä, mikä heikentää sen käyttökelpoisuutta taloudelliselta kannalta.<sup>36</sup>

Lupi *et al.*<sup>67</sup> tutkivat koboltin ja nikkelin talteenottoa sähkökemiallisten prosessien avulla litiumioniakuista. He liuottivat LiCoO<sub>2</sub>:sta ja LiCo<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub>:sta valmistettuja katodimateriaaleja rikkihapon ja vetyperoksidin avulla, jonka jälkeen he erottivat koboltin liuoksesta 0,5 M Cyanex 272:lla, joka oli liuotettu kerosiiniin. He takaisinuuuttivat koboltin orgaanisesta faasista rikkihapon avulla, jonka jälkeen he ottivat nikkelin talteen raffinaatista ja koboltin takaisinuuuttoliuoksesta galvanostaattisten ja potentiostaattisten prosessien avulla. Nikkelin osalta he saavuttivat 87 % virtahyötysuhteen ja 2,96 kWh kg<sup>-1</sup> energiankulutuksen, kun sähkövirran tiheys oli 250 A m<sup>-2</sup>, pH 3-3,2 ja lämpötila 50 °C. Koboltin osalta he saavuttivat 96 % virtahyötysuhteen ja 2,8 kWh kg<sup>-1</sup> energiankulutuksen, kun sähkövirran tiheys oli 250 A m<sup>-2</sup>, pH 4-4,2, lämpötila 50 °C ja kun liuokseen oli lisätty mangaania ja ammoniumsulfaattia.<sup>67</sup>

Freitas ja Garcia<sup>4</sup> tutkivat koboltin talteenottoa käytetyistä litiumioniakuista sähkökemiallisesti. Näytteinä he käyttivät matkapuhelimien litiumioniakkuja, joista he irrottivat katodimateriaalin manuaalisesti. Manuaalisen purkamisen jälkeen he pesivät



katodimateriaalia tislattulla vedellä orgaanisten liuottimien ja litiumsuolojen poistamiseksi, jonka jälkeen he liuottivat katodimateriaalin 3 M HCl:n ja 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n avulla 80 °C:ssa kahden tunnin aikana. He tutkivat liuoksen pH-arvon vaikutusta koboltin sähkökemialliseen saostamiseen säätämällä näyteliuoksen pH:n NaOH-rakeiden avulla arvoihin 1,5, 2,0, 2,7, 4,0 ja 5,40. Lisäksi he lisäsivät näytteisiin puskuriliuokseksi 0,1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-liuosta, jotta näytteen pH-arvo pysyi muuttumattomana kokeiden aikana. Sähkökemiallisissa saostuksissa heidän käyttämänsä työelektrodi oli valmistettu alumiinista, apuelektrodi platinasta ja referenssielektrodi oli kylläinen Ag/AgCl/NaCl. Kokeiden perusteella he havaitsivat, että koboltin saostamisen tehokkuus kasvoi liuoksen pH-arvon kasvaessa, tehokkuuden ollessa parhaimmillaan 96,90 %, kun liuoksen pH-arvo oli 5,40, potentiaali -1,0 V ja varaustiheys 10 C cm<sup>-2</sup>. Analyysien perusteella he havaitsivat, että saostuman pinta koostui täydellisesti koboltista.<sup>4</sup>

Li *et al.*<sup>68</sup> kehittivät prosessin, jolla käytetyistä litiumioniakuista voidaan talteenottaa ja regeneroida litiumkobolttioksidia käytettäväksi uusien litiumioniakkujen katodimateriaalina happoliuotuksen ja sähkökemiallisen saostuksen avulla. Aluksi he erottivat katodin akun muista osista mekaanisesti, jonka jälkeen he erottivat katodimateriaalina toimineen LiCoO<sub>2</sub>:n kollektorista NMP:n avulla ultraääniavusteisesti. Erotuksen jälkeen he polttivat katodimateriaalin 800 °C:ssa kahden tunnin ajan hiilen ja orgaanisten sidosaineiden poistamiseksi. Puhdistuksen jälkeen he liuottivat LiCoO<sub>2</sub>-jauheen 1 M HNO<sub>3</sub>-liuoksella, joka sisälsi 1 til.-% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:a, 80 °C:ssa yhden tunnin aikana, kiinteä/neste-suhteen ollessa 20 g l<sup>-1</sup>. Katodimateriaalin liuottamisen jälkeen he valmistivat LiCoO<sub>2</sub> sähkökemiallisella saostuksella nikkelianodin ja platinakatodin avulla 20 ml:sta uuttoliuosta, jonka pH oli säädetty arvoon 11 30 ml:lla LiOH-liuosta. He suorittivat elektrolyysin 1 A cm<sup>-2</sup> virrantiheydellä 20 tunnin ajan 100 °C:ssa, jolloin nikkelianodille muodostui LiCoO<sub>2</sub>-kiteitä, joiden koostumuksen he todensivat röntgendiffraktion ja pyyhkäisyelektronimikroskoopin avulla. Testien perusteella he havaitsivat, että prosessin avulla regeneroidulla litiumkobolttioksidilla oli hyvät ominaisuudet niin lataus- ja purkauskapasiteettien kuin syklikestonkin suhteen. Heidän mukaansa kehitetty prosessi on yksinkertainen, ympäristöystävällinen ja myös suuremmassa skaalassa toteuttamiskelpoinen menetelmä metallien talteenottamiseksi käytetyistä litiumioniakuista.<sup>68</sup>

### 4.3 Pyrometallurgia

Pyrometallurgisissa menetelmissä hyödynnetään termistä käsittelyä, jonka avulla metalleja kyetään talteenottamaan esimerkiksi malmeista, konsentraateista tai kierrätysmateriaaleista. Litiumioniakkujen pyrometallurgisissa kierrätysprosesseissa mekaanisesti esikäsitellyt tai kokonaiset litiumioniakut syötetään erilaisten kuonanmuodostajien kanssa sulatusuuniin, jolloin akkujen sisältämät arvokkaat metallit pelkistyvät ja muodostavat metalliseoksen. Prosessissa muodostuva metalliseos sisältää syötetyn materiaalin koostumuksesta riippuen eri määrän kuparia, kobolttia, nikkeliä ja rautaa. Metalliseoksen lisäksi prosessi syntyy kuonaa, johon akkujen sisältämä litium, alumiini ja mangaani siirtyvät.<sup>7,69</sup>

Litiumioniakkujen käsittelyssä käytetään usein kaksivaiheista prosessia, jossa ensimmäisessä vaiheessa akkuja käsitellään matalammassa lämpötilassa elektrolyyttien haihduttamiseksi ja vaarallisten reaktioiden ehkäisemiseksi. Toisessa vaiheessa akkujen sisältämät orgaaniset materiaalit, kuten muovit ja grafiitti, poltetaan korkeassa lämpötilassa, jota seuraa metalliseoksen ja kuonan muodostuminen. Akkujen sisältämällä orgaanisella materiaalilla on tärkeä rooli prosessissa tarvittavan energian lähteenä ja metallien pelkistimenä.<sup>6,7</sup>

Pyrometallurgisten menetelmien avulla litiumioniakkujen sisältämä koboltti, nikkeli ja kupari pystytään kierrättämään erittäin tehokkaasti puhtaana metalliseoksena. Metalliseos voidaan hyödyntää sellaisenaan, tai siirtää jatkokäsittelyyn, jossa metallit erotetaan toisistaan hydrometallurgisten menetelmien avulla. Pyrometallurgisilla menetelmillä pystytään käsittelemään suuria määriä akkuja yhtäaikaaisesti, jolloin kierrätysprosessi on tehokas myös suuressa mittakaavassa. Lisäksi pyrometallurgisilla menetelmillä voidaan käsitellä litiumioniakkujen kanssa myös muita akkutyyppejä samanaikaisesti, mikä vähentää tarvetta kierrätettävien materiaalien lajittelulle.<sup>7,8</sup>

Pyrometallurgiset menetelmät sisältävät monia ongelmia, jotka heikentävät menetelmien käyttökelpoisuutta litiumioniakkujen kierrättämisessä. Prosessin aikana akkujen sisältämä litium, alumiini ja mangaani menetetään kuonaan, eikä niiden talteenotto kuonasta ole taloudellisesti kannattavaa.<sup>7,69</sup> Litiumin ja alumiinin lisäksi myös akkujen sisältämät orgaaniset materiaalit, kuten elektrolyytit ja sidosaineet menetetään ja niiden palaessa syntyvien myrkyllisten kaasujen puhdistamiseen tarvitaan erityiset laitteistot.<sup>8,69</sup> Ympäristön kannalta myrkyllisten savukaasujen lisäksi ongelmana on korkeista lämpötiloista johtuva korkea energiankulutus. Prosessissa syntyvä metalliseos vaatii aina hydrometallurgisen

käsittelyn, jos akkujen sisältämät koboltti, nikkeli ja kupari halutaan ottaa selektiivisesti talteen. Lisäksi pyrometallurgisten menetelmien kannattavuus perustuu koboltin ja nikkelin talteenottoon, mikä voi tehdä menetelmistä taloudellisesti kannattamattomia, jos esimerkiksi mangaani- tai rautapohjaiset  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ja  $\text{LiFePO}_4$  yleistyvät katodimateriaaleina.<sup>7,69</sup> Ongelmista huolimatta pyrometallurgiset menetelmät ovat yleisiä kaupallisissa litiumioniakkujen kierrätysprosesseissa, joskin monet yritykset käyttävät pyro- ja hydrometallurgisten menetelmien yhdistelmää, jolloin etenkin koboltti ja nikkeli saadaan talteen puhtaina.<sup>2</sup> Tulevaisuudessa on todennäköistä, että pyrometallurgisia menetelmiä ei käytetä yksin litiumioniakkujen kierrättämisessä, vaan niihin yhdistetään hydrometallurginen vaihe korkealaatuisten tuotteiden saavuttamiseksi.<sup>14</sup>

#### 4.4 Bioliuotus

Bioliuotus on viime vuosina herättänyt huomiota potentiaalisena menetelmänä liuottamaan metalleja malmeista ja jätteestä ympäristöystävällisellä ja kustannustehokkaalla tavalla. Bioliuotuksessa käytetään hyväksi erilaisia bakteereja ja sieniä, jotka pystyvät liuottamaan metalleja erilaisten mekanismien avulla. Erityisesti *T. ferrooxidans*, *L. ferrooxidans* ja *T. thiooxidans* bakteerien on todettu olevan tehokkaita muuntamaan metallisulfideja helpommin liukeneviksi metallisulfaateiksi. Bioliuotus voi tapahtua suoran liuotusmekanismin avulla, jossa bakteerit ovat kontaktissa sulfidimineraalin kanssa ja hapettuminen tapahtuu entsyymien katalysoimana reaktioyhtälön (11) avulla<sup>70</sup>,



jossa MeS on jokin metallisulfidi. Prosessi voi tapahtua myös epäsuorasti, jolloin bakteerit tuottavat Fe(III):a sisältävän happaman liuoksen, mikä hapettaa metallisulfidin sulfaatiksi reaktioyhtälön (12) mukaisesti<sup>70</sup>:



Liuotuksessa käytettävät bakteerit pystyvät hapettamaan reaktiossa muodostuvan Fe(II):n takaisin Fe(III):ksi ja alkuainemuodossa olevan rikin rikkihapoksi, joten ne toimivat eräänlaisina katalyytteinä pitäen liuotusprosessin käynnissä ja olosuhteet happamina.<sup>70</sup>

Bioliuotuksen tehokkuus riippuu niin mikro-organismeista kuin liuotettavan materiaalin koostumuksestakin. Parhaimmat saannot saavutetaan, kun liuotusolosuhteet ovat optimaaliset käytettävien mikro-organismien kasvun kannalta. Tärkeimpiä parametreja ovat riittävä ravinteiden ja hapen määrä, sekä sopiva lämpötila ja pH. Liuotuksen aikana metallien konsentraatio kasvaa, mutta useimmat bioliuotukseen käytettävät organismit sietävät korkeitakin raskasmetallipitoisuuksia.<sup>70</sup>

Litiumioniakkujen sisältämien metallien bioliuottamiseen on tutkimuksissa käytetty esimerkiksi *Aspergillus niger* sientä, jolla on pystytty liuottamaan litiumioniakuista 100 % Cu:sta, 95 % Li:sta, 70 % Mn:sta, 65 % Al:sta, 45 % Co:sta ja 38 % Ni:sta. Kyseisen sienen liuotustehokkuus perustuu sen kykyyn erittää erilaisia orgaanisia happoja, erityisesti sitruunahappoa.<sup>71</sup>

Zeng *et al.*<sup>72</sup> kehittivät kuparilla katalysoidun bioliuotusprosessin koboltin talteenottamiseksi pääosin LiCoO<sub>2</sub>:ta sisältävistä litiumioniakuista. Bioliuotukseen he käyttivät *Acidithiobacillus ferrooxidans* bakteeria, joka oli viljelty pääosin rauta(II)sulfaattia sisältäneessä liuoksessa. He lisäsivät jauhetun LiCoO<sub>2</sub>-katodimateriaalin viljelyliuokseen kymmeneksi päiväksi, jonka jälkeen he määrittivät liuenneen koboltin määrän. Lisäksi he suorittivat kokeet lisäämällä liuokseen kuparisulfaattia erilaisilla pitoisuuksilla. He havaitsivat, että ilman kuparisulfaatin lisäystä vain 43,1 % koboltista kyettiin liuottamaan, kun taas 0,75 g/l CuSO<sub>4</sub> lisäyksellä 99,9 % koboltista kyettiin liuottamaan jo kuuden päivän kuluessa. Heidän arvioidensa mukaan kupari katalysoi koboltin liukenemista muodostamalla välituotteena CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:ta liuotusprosessin aikana.<sup>72</sup>

Bioliuotuksen suurimmat edut ovat sen edullisuus, ympäristöystävällisyys ja vähäinen tarve monimutkaisille ja kalliille tuotantolaitteille. Bioliuotus on kuitenkin hidas prosessi, mikä rajoittaa sen kaupallista käyttöä.<sup>36,70</sup>

## 5 Teolliset kierrätysprosessit

Litiumioniakut ovat varsin uusi kierrätyskohde, minkä takia monet kierrätysprosessit ovat vielä pilottitasolla. Useat litiumioniakkujen kierrättämiseen käytetyt prosessit ovatkin kehitetty alun perin muiden akkutyypin, kuten NiCd- ja NiMH-akkujen, kierrättämiseen, mutta myös täysin litiumioniakkujen kierrättämiseen keskittyneitä prosesseja on teollisessa mittakaavassa.<sup>2,73</sup>

Teolliset kierrätysprosessit sisältävät usein pyrolyyttisen tai mekaanisen esikäsittelyvaiheen, jota seuraa pyrometallurginen, hydrometallurginen tai niiden yhdistelmän sisältävä vaihe metallien talteenottamiseksi. Erityisesti useiden erilaisten akkutyypin yhtäaikaiseen kierrättämiseen käytetyt kierrätysmenetelmät hyödyntävät usein pyrometallurgisia menetelmiä, jolloin päätuotteina ovat kobolttia, nikkeliä ja kuparia sisältävät metalliseokset. Varsinaisten kierrätysprosessien lisäksi litiumioniakkuja hyödynnetään sekundäärisenä raaka-aineena esimerkiksi nikkelin ja koboltin tuotannossa. *Lv et al.*<sup>2</sup> mukaan 30 tarkastellusta yhtiöstä, 50 % käyttivät hydrometallurgisia menetelmiä, 30 % pyrometallurgisia menetelmiä ja 20 % pyro- ja hydrometallurgisten menetelmien yhdistelmää litiumioniakkujen kierrättämisessä.<sup>2,6</sup>

### 5.1 Glencore/Xstrata

Entinen Xstrata, jonka omistaa nykyään Glencore, käyttää litiumioniakkuja sekundäärisenä raaka-aineena koboltin, nikkelin ja kuparin tuotantoprosesseissaan.<sup>6</sup> Tästä syystä vain kyseiset metallit otetaan akuista talteen, muut akun sisältämät metallit ja yhdisteet menetetään joko metallikuonaan tai käytetään energian lähteenä ja pelkistiminä prosessien aikana.<sup>6</sup> Akkujen käyttö sekundäärisenä raaka-aineena vähentää savukaasujen puhdistuksen tarvetta, sillä akut eivät sisällä rikkiä toisin kuin prosessoitavat malmit. Lisäksi akkujen käyttö pienentää koboltin tuotannon energian kulutusta 75 % verrattuna puhtaan malmin prosessointiin kuluvaan energiaan.<sup>8</sup>

## 5.2 Toxco/Retriev

Retriev Technologies, joka tunnettiin vuoteen 2013 asti nimellä Toxco, kaupallisti prosessin litiumparistojen kierrättämiseksi jo vuonna 1992, yhtenä ensimmäisistä yrityksistä.<sup>8</sup> Tänä päivänä yhtiö kierrättää useita erilaisia akku- ja paristotyyppisiä Lancasterissa (Ohio, Yhdysvallat) sekä Trailissa (Brittiläinen Kolumbia, Kanada).

Litiumioniakkujen kierrätyksessä Retriev Technologies käyttää mekaanisen ja hydrometallurgisen prosessin yhdistelmää. Ennen mekaanista käsittelyä suuret, sähkö- ja hybridi-autoista kerätyt, akkuyksiköt puretaan manuaalisesti erottamalla varsinaiset akkukennot muista akkuyksikön komponenteista. Tämän jälkeen akkukennot ja pienemmät litiumioniakut, kuten kannettavien tietokoneiden ja matkapuhelinten akut, syötetään nestemäisessä liuoksessa toimivaan vasaramurskaimen. Käytettävä liuos vähentää sekä akkujen reaktiivisuutta, että estää mahdolliset haihtuvista yhdisteistä johtuvat päästöt. Mekaanisen käsittelyn tuloksena on kolme erilaista jakea: kiinteä metallijae, joka sisältää kuparia, kobolttia ja alumiinia, metalleilla rikastunut lietejake, joka sisältää litiumia, hiiltä ja dispergoitunutta kobolttia, sekä muovia ja terästä sisältävä jae.<sup>8,74</sup>

Mekaanisen käsittelyn avulla saadut jakeet voidaan käsitellä eri tavoin. Muovia ja terästä sisältävä jake voidaan hävittää suoraan tai sen sisältämä teräs voidaan kerätä talteen erillisessä prosessissa. Kiinteä metallijake sisältää edellä mainittuja metalleja vaihtelevissa suhteissa riippuen käsiteltyjen akkujen tyypistä ja ne voidaan käyttää raaka-aineina uusissa tuotteissa. Lietejakeesta voidaan suodattaa erilleen sen sisältämä hiili ja koboltti, jonka jälkeen kiinteä aines siirretään muualle jatkokäsittelyyn kobolttin talteenottamiseksi. Suodatuksesta jäljelle jäänyt suodos voidaan siirtää joko käytettäväksi mekaanisen käsittelyn liuoksena tai siitä voidaan ottaa talteen litium saostamalla se natriumkarbonaatin avulla.<sup>8,74</sup>

## 5.3 Umicore

Belgian Hobokenissa sijaitseva Umicore käyttää pyro- ja hydrometallurgisten menetelmien yhdistelmää akkujen kierrätyksessä. Umicoren kehittämä Val'Eas<sup>®</sup> -prosessi pystyy käsittelemään sekä litiumioni- että NiMH-akkuja yhteensä 7000 tonnia vuosittain. Toisin kuin monissa muissa teollisissa pyrometallurgisissa prosesseissa, Umicoren menetelmässä akut

syötetään suoraan sulatusuuniin ilman mekaanista esikäsittelyä, minkä takia prosessi ei vaadi mahdollisesti vaarallista esikäsittelyä.<sup>8,75</sup>

Prosessoitavien akkujen joukkoon lisätään kuonanmuodostajia, hiekkaa, kalsiumkarbonaattia ja koksia, jonka jälkeen ne syötetään pystysuoraan kuilu-uuniin. Uunissa akut käyvät läpi kolme vaihetta: esilämmityksen, pyrolyysin ja sulatuksen. Esilämmityksessä lämpötila nostetaan hitaasti noin 300 °C:een, jolloin akkujen elektrolyytit haihtuvat ilman riskiä räjähdyksistä. Pyrolyysivaiheessa lämpötila nostetaan noin 700 °C:een, jolloin akkujen sisältämät muovimateriaalit hajoavat. Viimeisessä vaiheessa tapahtuvat sulatus- ja pelkistysprosessit 1200 - 1450 °C:ssa, jolloin jäljellä olevat materiaalit muodostavat alumiinia, piitä, litiumia ja rautaa sisältävän kuonan, sekä raudasta, kuparista, koboltista ja nikkelistä koostuvan metalliseoksen. Prosessissa muodostuvat savukaasut puhdistetaan orgaanisesta materiaalista korkeassa lämpötilassa plasman avulla ja akkujen sisältämä fluori kaapataan lentotuhkaan.<sup>8,75</sup>

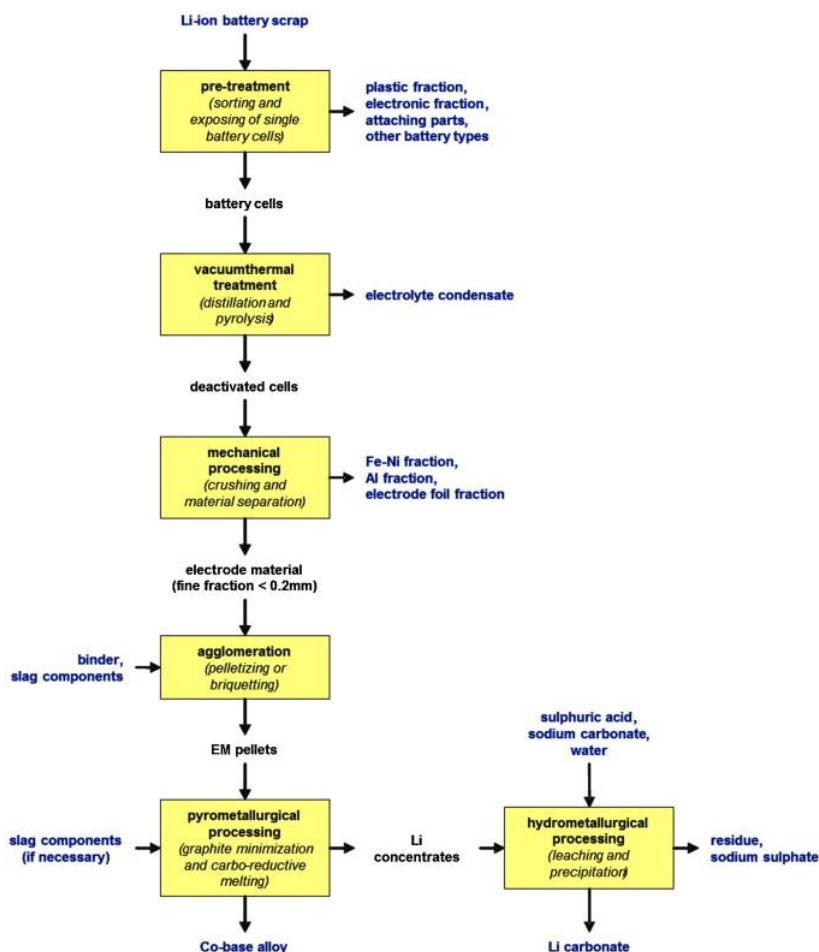
Prosessissa muodostunut metalliseos jatkojalostetaan hydrometallurgisilla menetelmillä uusien katodimateriaalien raaka-aineina käytettäviksi litiumkobolttioksidiksi ja nikkelihiydroksidiksi. Muodostunut kuona, johon litium menetetään, voidaan hyödyntää rakennusteollisuudessa.<sup>75</sup> Litium voidaan myös prosessoida talteen kuonasta, joskaan se ei ole Umicoren kehittämän prosessin pääasiallisena tavoitteena. Lisäksi prosessissa menetetään muut akun sisältämät epäjalot metallit ja orgaaniset materiaalit.<sup>6,73,75</sup>

## 5.4 Accurec

Accurec Recycling GmbH on Saksassa sijaitseva yritys, joka on keskittynyt erilaisten paristojen ja akkujen kierrättämiseen. Yrityksen kierrätyslaitokset sijaitsevat Mülheimissa ja Krefeldissa, joista jälkimmäinen on keskittynyt erityisesti litiumia sisältävien paristojen ja akkujen kierrättämiseen, joita Accurec kierrättää 2500 tonnia vuosittain.<sup>76</sup>

Georgi-Maschler *et al.*<sup>6</sup> kehittivät Accurecin ja UVR-FIA:n kanssa yhteistyössä mekaanisesta esikäsittelystä sekä hydro- ja pyrometallurgisista vaiheista koostuvan kierrätysmenetelmän litiumioniakuille, jossa he keskittyivät koboltin lisäksi muiden akun komponenttien, erityisesti litiumin, talteenottoon. Heidän kehittämänsä prosessi koostuu useasta eri vaiheesta, joiden aikana akuista kerätään talteen erilaisia fraktioita. Ensimmäisenä vaiheena on akkujen

esikäsittely, jossa akkukennot erotetaan akun muista komponenteista. Esikäsittelyn avulla on mahdollista kerätä talteen akkujen sisältämää muovia ja elektroniikkaa. Esikäsittelyn jälkeen akkukennot pyrolysoidaan maksimissaan 250 °C:ssa, jolloin kennojen sisältämät elektrolyytit haihtuvat ja samalla kennojen varaus purkautuu. Pyrolyysin jälkeen akkukennot murskataan, jonka jälkeen materiaalista erotellaan erilaisten seulojen ja magneettien avulla neljään erilaiseen fraktioon: rauta/nikkeli- ja alumiinifraktio, jotka koostuvat akkukennon kuoresta, foliofraktio, joka sisältää katodin ja anodin kupari- ja alumiinikollektorit ja hienofraktio, joka sisältää kobolttia, litiumia ja grafiittia. Hienofraktio pelletoidaan erilaisten sidosaineiden avulla, jonka jälkeen pellettien hiilipitoisuutta alennetaan 800 °C:ssa tapahtuvan lämpökäsittelyn avulla. Lämpökäsittelyn jälkeen pelletit syötetään valokaariuuniin kuonanmuodostajien kanssa ja sulatetaan 1700 – 1750 °C:ssa. Sulatuksesta saadaan kobolttilejeerinki, jota heidän mukaansa voidaan käyttää kobolttipohjaisten superseosten valmistamiseen, sekä litiumia sisältävää kuonaa ja lentotuhkaa. Litium talteenotetaan kuonasta ja lentotuhkasta hydrometallurgisten menetelmien avulla.<sup>6</sup> Kyseisen kierrätysmenetelmän prosessikaavio on esitetty kuvassa 7.



**Kuva 7.** Georgi-Maschler *et al.* yhteistyössä Accurecin ja UVR-FIA:n kanssa kehittämä kierrätysprosessi litiumioniakuille.<sup>6</sup> (lupa pyydetty)



## 5.5 Batrec

Batrec Industrie AG on Sveitsissä toimiva yritys, joka on keskittynyt erityisesti paristojen, akkujen ja elohopeaa sisältävien tuotteiden kierrätykseen. Litiumioniakkujen kierrätys koostuu pääosin mekaanisesta käsittelystä. Aluksi akut murskataan CO<sub>2</sub>-atmosfäärissä, mikä vähentää niiden reaktiivisuutta. Murskauksen aikana akkujen sisältämät elektrolyytit haihtuvat ja ne kondensoidaan erillisessä prosessissa, mutta elektrolyyttejä ei kuitenkaan hyödynnetä uusiokäytössä. Murskauksen jälkeen materiaali erotellaan mekaanisesti, jolloin muodostuu neljä erilaista jätettä: kaksi metallijätettä, muovijäte sekä hienoaines, joka sisältää kobolttia ja litiumia. Metallijakeet ja hienoaines myydään tämän jälkeen eteenpäin metalliteollisuuden raaka-aineiksi tai jatkokäsiteltäväksi, kun taas muovijätettä hyödynnetään Batrecin paristojen kierrätysprosessissa.<sup>6,8</sup>

## KOKEELLINEN OSA

### 6 Näytteet, reagenssit ja laitteet

Kokeellisessa osassa käytettiin näytteenä Lion Engineering GmbH:lta saatua materiaalia, joka oli otettu talteen sähköautojen litiumioniakuista. Heidän mukaansa kyseessä oli metallioksidiseos, jonka koostumus oli arvioiden mukaan  $\text{LiCo}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{O}_2$ . Lisäksi näyttemateriaali sisälsi heidän mukaansa noin 40 % hiiltä. Kyseisten tietojen perusteella voidaan olettaa, että materiaali koostui litiumioniakkujen katodi- ja anodimateriaaleista. Koostumukseltaan näyte oli erittäin hienojakoista mustaa jauhetta, mikä on nähtävissä kuvassa 8.



**Kuva 8.** Työssä käytetty näyttemateriaali.

Työssä käytetyt reagenssit ja niiden valmistajat sekä puhtausasteet on esitetty taulukossa 9. Työssä käytettiin ELGA Purelab Ultralla valmistettua ultrapuhdasta vettä, jonka resistanssi oli 18,2 M $\Omega$ ·cm. Työssä käytetyt laitteet on esitetty taulukossa 10.

**Taulukko 9.** Kokeellisessa osassa käytetyt reagenssit ja niiden valmistajat sekä puhtausasteet

Reagenssi	Valmistaja	Puhtausaste
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	95-97 %
HCl	Sigma-Aldrich	≥ 37 %
HNO <sub>3</sub>	Honeywell Fluka	≥ 65 %
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	VWR Chemicals	30,7 %
NaOH	-	-
CH <sub>4</sub> SN <sub>2</sub>	Merck	≥ 99 %
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Merck	≥ 98 %
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Riedel-de Haën	≥ 99,5 %
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	≥ 99,5 %
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Merck	≥ 99 %

**Taulukko 10.** Työssä käytetyt laitteet

Laite	Valmistaja	Malli
ICP-OES	PerkinElmer	Optima 8300
Vaaka	Sartorius	Extend ED224S
Sentrifugi	Thermo Scientific	Heraeus Labofuge 400
Ravistelulaite	GFL	3016
Ravistelulaite	Stuart	SF 1
Ultraäänihaude	Bandelin	Sonorex
Ultrapuhdas vesi	ELGA	Purelab Ultra
Uuni	Naber	N 11

## 7 ICP-OES mittaukset ja tulosten esittäminen

Näytteiden metallipitoisuuksien määrittämiseen käytettiin PerkinElmerin Optima 8300 induktiivisesti kytketty plasma – optinen emissio spektrometria, jossa käytettiin GemCone low flow sumutinta ja syklonista sumutinkammiota. Mittauksissa käytetyt parametrit on esitetty taulukossa 11. Mittauksissa käytettiin pesuliuoksena 20 % kuningasvettä. Ennen mittauksia näytteille suoritettiin sopiva laimennos ultrapuhtaalla vedellä.

**Taulukko 11.** ICP-OES -mittauksissa käytetyt parametrit

Parametri	Arvo
Ar-kaasun virtausnopeus	8 L min <sup>-1</sup>
Sumutinkaasun virtausnopeus	0,6 L min <sup>-1</sup>
Apukaasun virtausnopeus	0,2 L min <sup>-1</sup>
Näytteen virtausnopeus	1,5 ml min <sup>-1</sup>
RF-teho	1500 W

Alkuvaiheessa näytteiden metallipitoisuudet mitattiin semikvantitatiivisesti, jolloin kalibroinnissa käytettiin PerkinElmerin valmistamaa multistandardi 3:a, jonka sisältämät alkuaineet ja niiden pitoisuudet on esitetty taulukossa 12.

**Taulukko 12.** PerkinElmer multi-element calibration standard 3:n sisältämät alkuaineet ja niiden pitoisuudet

Multistandardi	Alkuaineet	Pitoisuus
3	Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, Zn, U, V	10 µl ml <sup>-1</sup>

Myöhemmässä vaiheessa näytteiden sisältämät alkuainepitoisuudet määritettiin kvantitatiivisesti suorittamalla kalibrointi kolmen kalibrointiliuoksen ja nollaliuoksen avulla. Kalibrointiliuokset koboltin, nikkelin ja mangaanin osalta PerkinElmerin valmistamista Atomic Spectroscopy Standard perusliuoksista, joiden pitoisuudet olivat 1000 mg l<sup>-1</sup>. Litiumin osalta standardiliuosten valmistamiseen käytettiin laitoksella valmistettua 1000 mg l<sup>-1</sup> perusliuosta, joka oli valmistettu liuottamalla 6,1078 g LiCl:a yhteen litraan ultrapuhtaasta

vettä, joka sisälsi 1 % HCl taustan. Nollaliuoksena ja kalibrointiliuosten taustana käytettiin 5 %:sta rikkihappoa. Alkuaineiden mittausaallonpituudet ja mittaussuunnat on esitetty taulukossa 13. Kalibroinnin data on esitetty taulukossa 14, sisältäen kalibrointisuoran korrelaatiokerroimen, kalibrointialueen sekä toteamis- ja määrittäysrajat tutkituille alkuaineille. Toteamisraja (LOD, limit of detection) on laskettu kalibroinnin mittaustuloksista tehdystä regressioanalyysistä yhtälön (13) avulla ja määrittäysraja (LOQ, limit of quantification) yhtälön (14) avulla:

$$\text{LOD} = \frac{3 \cdot S_a}{b}, \quad (13)$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 \cdot S_a}{b}, \quad (14)$$

joissa  $S_a$  on kalibrointisuoran y-akselin leikkauspisteen standardipoikkeama ja  $b$  suoran kulmakerroin.

**Taulukko 13.** Alkuaineiden mittausaallonpituudet ja mittaussuunnat

Alkuaine	Mittausaallonpituus (nm)	Mittaussuunta
Co	228,616	Aksiaalinen
Li	670,784	Radiaalinen
Mn	257,610	Radiaalinen
Ni	231,604	Aksiaalinen

**Taulukko 14.** Kalibroinnin data

Alkuaine	Kalibrointialue (mg l <sup>-1</sup> )	Korrelaatiokerroin	LOD (mg l <sup>-1</sup> )	LOQ (mg l <sup>-1</sup> )
Co	0,5-50	0,999993	0,141695	0,472316
Li	0,3-30	0,999998	0,049537	0,165122
Mn	0,5-50	0,999995	0,119061	0,396869
Ni	0,5-50	0,999992	0,146679	0,488931

Näytteistä mitatut pitoisuudet on esitetty rinnakkaisnäytteiden pitoisuuksien keskiarvona, joka on laskettu yhtälön (15) avulla:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (15)$$

jossa  $\bar{x}$  on rinnakkaisnäytteiden pitoisuuksien keskiarvo,  $x_i$  yksittäisen rinnakkaisnäytteen pitoisuus ja  $n$  rinnakkaisnäytteiden määrä. Tulosten virhe on esitetty rinnakkaisnäytteiden tulosten standardipoikkeamana, joka on laskettu yhtälön (16) avulla:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (16)$$

jossa  $s$  on rinnakkaisnäytteiden tulosten standardipoikkeama,  $x_i$  yksittäisen rinnakkaisnäytteen pitoisuus,  $\bar{x}$  rinnakkaisnäytteiden keskiarvopitoisuus ja  $n$  rinnakkaisnäytteiden määrä. Tulokset on pyöristetty 15-yksikön säännön mukaisesti.

Näyteliuksesta hartseihin sitoutunut metallimäärä on esitetty prosenttiosuutena, joka on laskettu yhtälön (17) avulla:

$$\text{Sitoutunut osuus} = \frac{c_{\text{näyte}} - c_{\text{lataus}}}{c_{\text{näyte}}} \cdot 100 \%, \quad (17)$$

jossa  $c_{\text{näyte}}$  on näytteen alkuperäinen metallipitoisuus ja  $c_{\text{lataus}}$  näytteen metallipitoisuus hartsikäsitellyn jälkeen. Lisäksi tulosten perusteella hartseille laskettiin sitomiskapasiteetti yhtälön (18) avulla:

$$\text{hartsin latauskapasiteetti} = \frac{m_{\text{näyte}} - m_{\text{lataus}}}{m_{\text{harts}}}, \quad (18)$$

jossa  $m_{\text{näyte}}$  on metallin massa näytteessä,  $m_{\text{lataus}}$  metallin massa hartsikäsitellyn jälkeisessä näytteessä ja  $m_{\text{harts}}$  kokeessa käytetyn hartsin massa.

## 8 Näytteen rikkihappoliuotus

Näyttemateriaali oli ulkoisesti varsin homogeenistä, joten sitä ei esikäsitelty ennen rikkihappoliuotusta.

Rikkihappoliuotus suoritettiin kaikille näytteille samalla tavoin hyödyntäen ultraäänihautetta. Näytteet punnittiin suoraan muovisiin hajotusputkiin, joihin lisättiin rikkihappoa ja vetyperoksidia. Tämän jälkeen putket suljettiin korkeilla ja siirrettiin ultraäänihauteeseen, jossa näytteitä hajotettiin yhteensä 30 minuuttia sykleissä 1, 2, 2, 3, 5, 7 ja 10 minuuttia. Sykliä välissä hajotusputket nostettiin pois vesihauteesta ja niihin mahdollisesti kertynyt paine vapautettiin korkkeja avaamalla. Lisäksi näytteitä sekoitettiin syklien välissä sedimentoitumisen ehkäisemiseksi. Sykliä kesto oli alussa varsin lyhyt ja kesto nostettiin hiljalleen, sillä ei ollut tiedossa, kuinka kiivaasti näytteet reagoivat ultraäänihauteessa ja tällä menettelyllä liiallisen paineen kertyminen pyrittiin minimoimaan. Ultraäänihajotuksen aikana putkiin kertyikin painetta etenkin ensimmäisten syklien aikana ja näytteet kuohuivat korkkeja avattaessa. Syklit päätettiin pitää saman pituisina kaikissa liuotuksissa toistettavuuden takia. Ultraäänihautteen lämpötila oli kaikissa rikkihappoliuotuksissa 60 °C.

Litiumioniakkujen sisältämien katodimateriaalien on todettu liukenevan helposti jo kohtuullisen laimeisiin mineraalihappoihin, kun rikkihapon lisäksi liuotuksessa käytetään vetyperoksidia.<sup>1,47</sup> Lisäksi rikkihappo on teollisuudessa varsin yleisesti käytetty happo, minkä takia näyttemateriaalin liuottamiseen päädyttiin käyttämään juuri rikkihappoa. Rikkihappoliuotuksen tehokkuutta testattiin vaihtelemalla parametreina kiinteä/neste-suhdetta sekä rikkihapon konsentraatiota. Lisäksi happoliuotusta testattiin ilman vetyperoksidin lisäämistä. Näytteet liuotettiin aina neljän rinnakkaisnäytteen sarjoina. Koska näyttemateriaali sisälsi huomattavan määrän hiiltä, liuotuksessa jäi jäljelle aina liukenematonta ainesta, minkä takia liokset suodatettiin ultraäänihajotuksen jälkeen Whatman 42 suodatinpaperin avulla 100 ml mittapulloihin. Liukenematon aines oli mustaa hienojakoista jauhetta, joskin suodatuksen aikana lioksessa voitiin havaita kiiltävän metallin väristä kelluvaa saostumaa. Kuvassa 9. on nähtävissä liukenematon jäännös sekä suodatuksen aikana että sen jälkeen. Suodatuksen jälkeen mittapullot täytettiin mittatilavuuteen ultrapuhtaalla vedellä.



**Kuva 9.** Liutusjäännös suodatuksen aikana (vasen) ja suodatuksen jälkeen (oikea).

Kiinteä/neste-suhteen vaikutusta liuotuksen tehokkuuteen testattiin erilaisilla suhteilla. Liuotuksessa käytettiin 7,5 ml 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :a ja 2,5 ml 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ :a, jolloin liuoksen tilavuus oli yhteensä 10 ml. Näytteen massana testattiin 0,1, 0,5 ja 1 grammaa, jolloin kiinteä/neste-suhteet olivat  $10 \text{ g l}^{-1}$ ,  $50 \text{ g l}^{-1}$  ja  $100 \text{ g l}^{-1}$ . Näytteistä mitatut pitoisuudet on esitetty taulukossa 15. Tuloksista voidaan havaita, että kiinteä/neste-suhteella ei ole merkitystä metallien liukenemiseen suhteen ollessa välillä  $10 - 100 \text{ g l}^{-1}$ .

**Taulukko 15.** Kiinteä/neste-suhteen vaikutus liuotuksessa

Alkuaine	Pitoisuus ( $\text{mg kg}^{-1}$ )		
	$10 \text{ g l}^{-1}$	$50 \text{ g l}^{-1}$	$100 \text{ g l}^{-1}$
<b>Co</b>	$84000 \pm 4000$	$85000 \pm 3000$	$86000 \pm 4000$
<b>Li</b>	$34000 \pm 1200$	$34600 \pm 1200$	$35000 \pm 1000$
<b>Mn</b>	$78000 \pm 3000$	$80000 \pm 3000$	$79000 \pm 3000$
<b>Ni</b>	$90000 \pm 4000$	$91000 \pm 4000$	$92000 \pm 4000$

Rikkihapon konsentraation vaikutusta liuotustehokkuuteen testattiin kolmella erilaisella konsentraatiolla, jotka olivat 1 M, 2 M ja 4 M. Kaikissa liuotuksissa näytteen massa oli 0,5 grammaa ja liuotukseen käytettiin 7,5 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :a ja 2,5 ml 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ :a. Tulokset on esitetty taulukossa 16. Tuloksia tarkastellessa voidaan havaita, että näytteistä mitatut pitoisuudet ovat kaikilla käytetyillä happokonsentraatioilla hyvin lähellä toisiaan. Tuloksille suoritettiin parittaiset t-testit, jotta voitaisiin havaita mahdolliset merkittävät erot käytettyjen



happokonsentraatioiden liuotustehokkuudessa. Testien perusteella litiumin liukenemisessä ei ollut merkitsevää eroa käytettyjen happokonsentraatioiden välillä. Koboltin ja nikkelin liukenemisessä merkitsevää eroa oli 2 ja 4 M happokonsentraatioiden välillä ja mangaanin liukenemisessä merkitsevää eroa oli 1 ja 4 M happokonsentraatioiden välillä. Erot olivat kuitenkin melko pieniä, joten kokonaisuudessaan voidaan todeta, että rikkihapon konsentraatiolla ei ole huomattavaa vaikutusta metallien liuotustehokkuuteen, kun rikkihapon konsentraatio on välillä 1 – 4 M.

**Taulukko 16.** Rikkihapon konsentraation vaikutus liuotukseen

Alkuaine	Pitoisuus ( $\text{mg kg}^{-1}$ )		
	1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	2 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	4 M $\text{H}_2\text{SO}_4$
<b>Co</b>	88100 $\pm$ 1300	85000 $\pm$ 3000	88400 $\pm$ 600
<b>Li</b>	35300 $\pm$ 400	34600 $\pm$ 1200	35200 $\pm$ 300
<b>Mn</b>	82600 $\pm$ 900	80000 $\pm$ 3000	79000 $\pm$ 1000
<b>Ni</b>	94000 $\pm$ 1300	91000 $\pm$ 4000	94000 $\pm$ 600

Vetyperoksidin vaikutusta liuotustehokkuuteen testattiin neljän rinnakkaisnäytteen erällä, jossa liuotukseen käytettiin ainoastaan 10 ml 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :a. Liuotetun näytteen massa oli 0,5 grammaa, jolloin kiinteä/neste-suhde oli vertailukelpoinen aiempien liuotusten kanssa. Tulokset on esitetty taulukossa 17. Tulosten perusteella voidaan todeta, että vetyperoksidilla on huomattava vaikutus koboltin, mangaanin ja nikkelin liukenemiseen, saantojen ollessa yli kaksinkertaisia verrattuna ilman vetyperoksidia suoritettuihin liuotuksiin. Litiumin saantoihin vetyperoksidilisäyksellä ei ollut yhtä suurta vaikutusta, mutta saanto kasvoi kuitenkin noin 10 %, jonka voidaan olettaa johtuvan näytteen kokonaisuudessaan paremmasta liukenemisestä.

**Taulukko 17.** Vetyperoksidin vaikutus metallien liukenemiseen

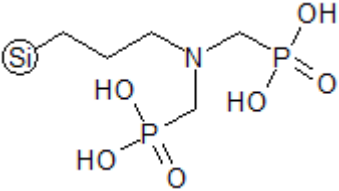
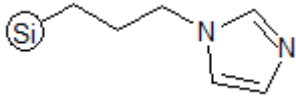
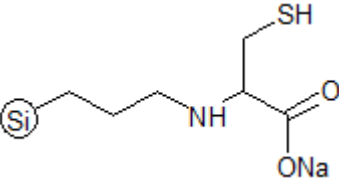
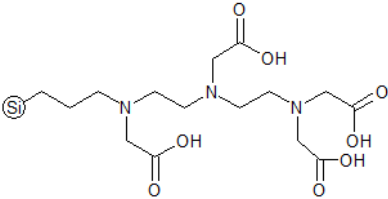
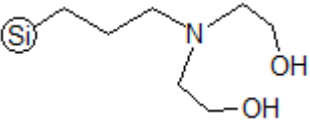
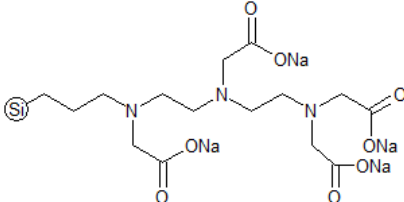
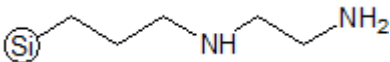

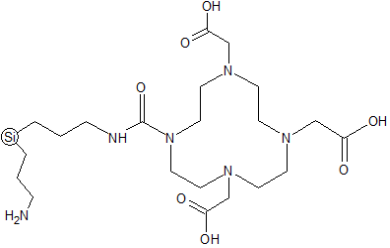
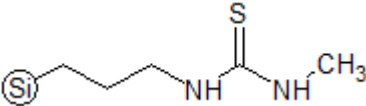
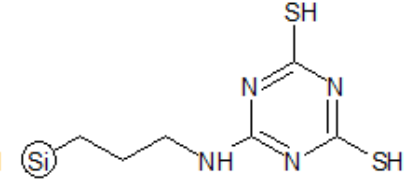
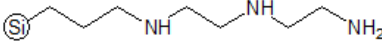
Alkuaine	Pitoisuus ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	
	10 ml 2 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	7,5 ml $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 2,5 ml $\text{H}_2\text{O}_2$
<b>Co</b>	42500 $\pm$ 1400	85000 $\pm$ 3000
<b>Li</b>	32300 $\pm$ 500	34600 $\pm$ 1200
<b>Mn</b>	37800 $\pm$ 700	80000 $\pm$ 3000
<b>Ni</b>	47000 $\pm$ 1500	91000 $\pm$ 4000

## 9 Metallien talteenotto SiliaMetS<sup>®</sup>-metallisieppareilla

Näytteen sisältämien metallien talteenottoa rikkihappoliuoksesta tutkittiin käyttämällä Silicyclen valmistamia SiliaMets<sup>®</sup>-metallisieppareita. Kokeissa käytettiin yhteensä 12 erilaista metallisiepparia, jotka on listattuna taulukossa 18. Taulukossa esitetyissä rakenteissa ympyröity Si kuvaa metallisieppareiden matriisina toimivaa silikageeliä, johon funktionaaliset ryhmät on sidottu.

Kokeet suoritettiin punnitsemalla metallisieppareita 50 milligrammaa 100 ml dekanterilaseihin, jonka jälkeen metallisieppareiden joukkoon lisättiin 20 ml näyteliuosta. Sieppareiden annettiin olla liuoksen kanssa kontaktissa 3 tuntia, jonka jälkeen ne suodatettiin liuoksesta Whatman 42 suodatinpaperin avulla. Semikvantitatiivisten ICP-OES mittausten perusteella havaittiin, että käytetyt metallisiepparit eivät sitoneet mitään näytteen sisältämistä metalleista. Havaintojen perusteella SiliaMetS-metallisiepparit eivät sovellu litiumin, koboltin, mangaanin tai nikkelin sitomiseen rikkihappoliuoksesta, johon näytteet oli liuotettu.

**Taulukko 18.** Kokeissa käytetyt SiliaMetS metallisiepparit

SiliaMetS -metalli- sieppari	Rakenne	SiliaMetS -metalli- sieppari	Rakenne
AMPA		Imidazole	
Cysteine		TAAcOH	
DEAM		TAAcONa	
Diamine		Thiol	
DOTA		Thiourea	
DMT		Triamine	

## 10 Metallien selektiivinen saostaminen rikkihappoliuoksesta

Metallien selektiiviseksi saostamiseksi liuottamiseen käytetystä rikkihappoliuoksesta kokeiltiin erilaisia reagensseja sekä näytteen pH-arvon nostamista. Saostamiseen käytettyjä reagensseja olivat muun muassa ammoniumpersulfaatti ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), oksaalihappo ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) ja ammoniumoksaalaatin monohydraatti ( $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), joita on käytetty aiemmissä tutkimuksissa.<sup>1,53,77</sup> Saostuskokeet suoritettiin pipetoimalla 20 ml näytettä 100 ml dekanterilaseihin, joissa näytettä sekoitettiin magneettisekoittajan avulla. Näytteisiin lisättiin reagensseja eri lämpötiloissa ja pH-arvoissa. Muodostuneet saostumat suodatettiin näytteistä Whatman 42 suodatinpaperin avulla ja jäljelle jääneestä näyteliuoksesta mitattiin metallipitoisuudet, joita verrattiin näytteen alkuperäisiin pitoisuuksiin. Tulosten perusteella havaittiin, että kobolttia, nikkeliä tai mangaania ei kyetty saostamaan selektiivisesti liuoksesta edellä mainittujen reagenssien avulla. Etenkään ammoniumpersulfaatin ei havaittu edistävän mangaanin saostumista verrattuna kobolttiin ja nikkeliin.

## 11 Metallien sitominen ioninvaihtohartseilla

Koska Siliamets metallisieppareilla ei havaittu sitomiskykyä näytteen sisältämille metalleille, päätettiin kokeilla neljää erilaista ioninvaihtohartsia. Kyseiset ioninvaihtohartsit on esitetty taulukossa 19.

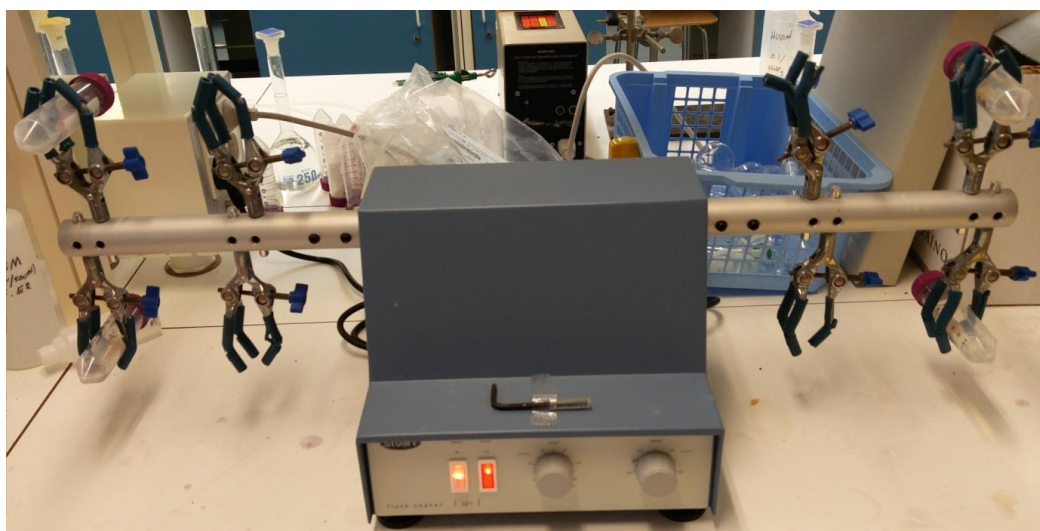
**Taulukko 19.** Työssä käytetyt ioninvaihtohartsit

<b>Ioninvaihtohartsi</b>	<b>Valmistaja</b>	<b>Funktionaalinen ryhmä</b>	<b>Matriisi</b>
Lewatit <sup>®</sup> TP 260 disodium form	Lanxess	aminometyyli-fosfonihappo	styreeni-divinyylibentseeni
Lewatit <sup>®</sup> Monoplus TP 214	Lanxess	Tiourea	styreeni-divinyylibentseeni
Amberlite <sup>®</sup> IRA-410 Chloride form	Dow chemical	bentsyylidimetyyli-etanoliammonium	styreeni-divinyylibentseeni
Dowex <sup>®</sup> 21K chloride form	Dow Chemical	Kvaternäärinen ammoniumyhdiste	styreeni-divinyylibentseeni

Ioninvaihtohartseja punnittiin 100 mg muovisiin sentrifugiputkiin, joiden tilavuus oli 50 ml. Hartsien joukkoon lisättiin 20 ml näytettä, joka sisälsi noin 90 mg l<sup>-1</sup> Co ja Ni, 80 mg l<sup>-1</sup> Mn ja 35 mg l<sup>-1</sup> Li, ja putket asetettiin ravistelulaitteeseen 18 tunniksi. Ravistelulaite on nähtävissä kuvassa 10. 18 tunnin jälkeen hartsit suodatettiin näyteliuoksesta Whatman 41 suodatinpaperin avulla ja liuoksesta otettiin näyte ICP-OES:lla mitattavaksi. Näytteistä suoritettiin semikvantitatiiviset mittaukset, joiden tulokset on esitetty taulukossa 20. Tuloksista havaittiin, että ainoastaan TP 260 ioninvaihtohartsi sitoi näytteen sisältämiä metalleja. Näytteen sisältämästä mangaanista oli sitoutunut noin 28 %, kun taas nikkelistä ja koboltista oli sitoutunut alle 5 %. Litiumia ei tulosten perusteella sitoutunut TP 260 ioninvaihtohartsiin yhtään.

**Taulukko 20.** TP 260, TP 214, IRA 410 ja 21K ioninvaihtohartseihin sitoutuneet metallit

Alkuaine	Hartsiin sitoutunut määrä (mg ja % näytteestä)			
	TP 260	TP 214	21 K	IRA-410
<b>Co</b>	0,077 (4,73 %)	0	0	0
<b>Li</b>	0	0	0	0
<b>Mn</b>	0,441 (28,16 %)	0	0	0
<b>Ni</b>	0,06 (3,43 %)	0	0	0

**Kuva 10.** Kokeissa käytetty ravistelulaite.

Ensimmäisten tulosten perusteella päätettiin testata, onko liuoksen pH-arvolla vaikutusta ioninvaihtohartsien sitomiskykyyn. Metallien sitominen hartseihin suoritettiin täysin samanlaisella menettelyllä, mutta ennen hartsien lisäämistä näytteiden pH säädettiin haluttuun arvoon 1 M NaOH-liuoksen avulla. Metallien sitoutumista testattiin pH:ssa 2 ja 3, joiden tulokset on esitetty taulukoissa 21 ja 22. Tuloksista havaitaan, että TP 214, IRA-410 ja 21K - ioninvaihtohartsit eivät sitoneet näytteen sisältämiä metalleja, kun näytteen pH-arvoa nostettiin. TP 260 ioninvaihtohartsin sitomiskykyyn pH-arvon nousulla vaikutti olevan huomattavaa vaikutusta. Kun näytteen pH-arvo oli säädetty kahteen, hartsiin sitoutui noin 73 % näytteen sisältämästä mangaanista. Koboltin ja nikkelin sitoutuminen oli huomattavasti vähäisempää mangaaniin verrattuna, niistä hartsiin sitoutui noin 20 ja 10 %. Kun pH-arvo nostettiin edelleen kolmeen, koboltin ja nikkelin sitoutuminen kasvoi noin kaksinkertaiseksi: näytteen sisältämästä koboltista sitoutui hartsiin 38 % ja nikkelistä 25 %. Mangaanin sitoutuminen vastaavasti nousi 82 %:iin. Kaiken kaikkiaan liuoksen pH-arvon nostolla

havaittiin olevan huomattava vaikutus koboltin, mangaanin ja nikkelin sitoutumiseen, mutta samalla havaittiin, että metalleja ei pystytä selektiivisesti sitomaan testattuihin hartseihin.

**Taulukko 21.** TP 260, TP 214, IRA 410 ja 21K ioninvaihtohartseihin sitoutuneet metallit pH:ssa 2

Alkuaine	Hartsiin sitoutunut määrä (mg ja % näytteestä)			
	TP 260	TP 214	21 K	IRA-410
<b>Co</b>	0,291 (19,6 %)	0	0	0
<b>Li</b>	0	0	0	0
<b>Mn</b>	0,961 (72,9 %)	0	0	0
<b>Ni</b>	0,173 (10,8 %)	0	0	0

**Taulukko 22.** TP 260, TP 214, IRA 410 ja 21K ioninvaihtohartseihin sitoutuneet metallit pH:ssa 3

Alkuaine	Hartsiin sitoutunut määrä (mg ja % näytteestä)			
	TP 260	TP 214	21 K	IRA-410
<b>Co</b>	0,558 (38,1 %)	0	0	0
<b>Li</b>	0	0	0	0
<b>Mn</b>	0,998 (82,2 %)	0	0	0
<b>Ni</b>	0,406 (25,6 %)	0	0	0

## 12 Metallien sitominen TP 260 ioninvaihtohartsilla

TP 260 ioninvaihtohartsilla saavutettiin hyvä sitomiskyky kaikille näytteen sisältämille metalleille lukuun ottamatta litiumia, joten sen käyttökelpoisuuteen perehdyttiin tarkemmin. Kaikki testit suoritettiin punnitsemalla aluksi ioninvaihtohartsia tarkka määrä 50 ml muovisiin sentrifugiputkiin, jonka jälkeen putkeen lisättiin näyteliuosta, jonka pitoisuus oli sama kuin aiemmissa testeissä. Tämän jälkeen liuoksen ja hartsin annettiin olla tietty aika kontaktissa ravistelulaitteella sekoittaen. Kontaktiajan täytyttyä hartsit suodatettiin liuoksesta Whatman 41 suodatinpaperilla ja kerättiin talteen uusiin sentrifugiputkiin. Kaikki testit suoritettiin neljän rinnakkaisnäytteen sarjoina.

### 12.1 pH-arvon vaikutus metallien sitoutumiseen

Vaikka pH-arvon vaikutuksesta sitomiskykyyn oli jo viitteitä semikvantitatiivisten mittausten perusteella, mutta vaikutusta haluttiin tutkia, kun ioninvaihtohartsin määrää kasvatettiin 100 milligrammasta 200 milligrammaan. Hartsien annettiin olla kontaktissa näyteliuoksen kanssa 18 tuntia. Metallien sitoutuminen testattiin ilman pH:n säätöä, sekä pH-arvoissa 2 ja 3. Tulokset on esitetty taulukossa 23.

**Taulukko 23.** pH:n vaikutus metallien sitoutumiseen

Alkuaine	Hartsin lataus (mg g <sup>-1</sup> ja % näytteestä)		
	ei pH säätöä	pH 2	pH 3
<b>Co</b>	8,3 ± 0,2 (94 ± 3 %)	8,65 ± 0,03 (100 %)	7,38 ± 0,04 (99,9 ± 0,1)
<b>Li</b>	0	0,21 ± 0,15 (6 ± 5 %)	0
<b>Mn</b>	7,88 ± 0,05 (98,9 ± 0,5 %)	7,72 ± 0,03 (100 %)	6,59 ± 0,04 (100 %)
<b>Ni</b>	8,6 ± 0,4 (90 ± 4 %)	9,25 ± 0,03 (100%)	8,05 ± 0,04 (99,8 ± 0,2)



Tulokset ovat hyvin erilaiset kuin alun kokeilut 100 mg hartsien avulla. Jo ilman pH-arvon nostoa yli 90 % näytteen koboltista, mangaanista ja nikkelistä sitoutuu hartsiin, litiumin jäädessä liuokseen täysin. Kun pH-arvo nostettiin kahteen, pystyttiin metallit sitomaan kokonaisuudessaan. Litiumin tapauksessa pH-arvon nosto johti sen sitoutumiseen, mitä ei oltu aikaisemmin havaittu. Sitoutuminen oli kuitenkin hyvin epätasaista, vaihdellen rinnakkaisnäytteiden välillä 2 %:sta 11,6 %:iin. Lisäksi litiumin sitoutuminen oli erittäin vähäistä verrattuna muihin metalleihin. Hartsit vaihtoivat väriään kontaktin aikana, muuttuen väriltään alkuperäisestä vaalean ruskeasta sinertäväksi. Värin muutos on nähtävissä kuvassa 11.



**Kuva 11.** Hartsin alkuperäinen väri (vasen) ja hartsin väri latauksen jälkeen (oikea).

## 12.2 Kontaktiajan vaikutus

Aluksi hartsien lataus suoritettiin varsin pitkällä, 18 tunnin, kontaktiajalla. Tätä aikaa pyrittiin lyhentämään ja ajan vaikutusta testattiin 18 tunnin lisäksi 1, 3 ja 6 tunnin kontaktiajoilla. Testeissä hartsien massana käytettiin 200 milligrammaa ja näytteen pH oli säädetty 1 M NaOH-liuoksen avulla arvoon kolme. Testien tulokset on esitetty taulukossa 24. Tuloksista voidaan havaita, että valtaosa metalleista sitoutuu hartseihin jo tunnin aikana. Tällöin koboltista, mangaanista ja nikkelistä oli sitoutunut yli 95 %. Tuloksissa havaittiin myös litiumin osalta huomattava, jopa yli 35 %:n, sitoutuminen. Kolmen tunnin kontaktiajalla näytteen sisältämä koboltti, mangaani ja nikkeli olivat sitoutuneet kokonaisuudessaan. Myös näissä näytteissä havaittiin litiumin osalta epätavallista sitoutumista, sen sitoutuessa kolmessa rinnakkaisessa näytteessä 30 %:sti ja yhdessä rinnakkaisista näytteistä jopa lähes 65 %:sti. Näin voimakasta sitoutumista litiumille ei kuitenkaan havaittu enää myöhemmissä kokeissa,

joten ilmiön syy jäi epäselväksi. Kuuden ja 18 tunnin kontaktiajalla olleissa näytteissä metallien sitoutuminen oli litiumia lukuun ottamatta samaa luokkaa kolmen tunnin näytteiden kanssa, sitoutumisen ollessa lähes 100 %. Kuuden tunnin kontaktiajalla litiumia sitoutui noin 9 %, kun taas 18 tunnin kontaktiajalla litiumia ei havaittu sitoutuvan.

**Taulukko 24.** Kontaktiajan vaikutus metallien sitoutumiseen

Alkuaine	Hartsin lataus (mg g <sup>-1</sup> ja % näytteestä)			
	1h	3h	6h	18h
<b>Co</b>	8,95 ± 0,02 (95,3 ± 0,2 %)	9,402 ± 0,013 (100 %)	7,39 ± 0,02 (99,6 ± 0,1 %)	7,38 ± 0,04 (99,9 ± 0,1 %)
<b>Li</b>	1,44 ± 0,03 (35,9 ± 0,7 %)	1,16 ± 0,03 (28,9 ± 0,6 %)	0,31 ± 0,06 (8,6 ± 0,8 %)	0
<b>Mn</b>	7,79 ± 0,02 (96,0 ± 0,12 %)	8,124 ± 0,011 (100 %)	6,39 ± 0,02 (99,7 ± 0,1 %)	6,59 ± 0,04 (100 %)
<b>Ni</b>	9,54 ± 0,03 (95,1 ± 0,2 %)	10,041 ± 0,014 (100 %)	7,85 ± 0,03 (99,6 ± 0,1 %)	8,05 ± 0,04 (99,8 ± 0,1 %)

### 12.3 Yhteenveto metallien sitoutumisesta

Testien perusteella voidaan todeta, että pH-arvon nostamisella ei ole vaikutusta metallien sitoutumiseen hartsiin, vaan sitoutunut määrä ei juurikaan vaihtelee liuoksen pH-arvon muuttuessa. Kontaktiajalla on merkitystä metallien sitoutumiseen, vaikkakin yli 95 % metalleista sitoutuu jo yhden tunnin kuluessa. Pidentämällä kontaktiaikaa kolmeen tuntiin näytteen sisältämät metallit sitoutuivat täydellisesti. Litiumin sitoutuminen on tulosten perusteella erittäin vaihtelevaa: suurimmaksi osaksi litiumia ei sitoudu hartsiin, mutta eräissä kokeissa litiumia on sitoutunut jopa yli 30 %. Litiumin sitoutuminen ei kuitenkaan noudata havaittavaa säännönmukaisuutta niin pH-arvon kuin kontaktiajankaan suhteen.

### 13 Metallien takaisinuuttaminen TP 260 ioninvaihtohartsista

Koska TP 260 ioninvaihtohartsilla ei havaittu selektiivisyyttä yksittäistä näytteen sisältämää metallia kohtaan, pyrittiin näytteen sisältämät metallit sitomaan täydellisesti ja etsimään mahdollinen takaisinuuttoliuos, jolla metallit saataisiin otettua hartsista talteen selektiivisesti. Testeissä ladatut ja alkuperäisestä näyteliuksesta suodatetut hartsit siirrettiin uusiin 50 ml sentrifugiputkiin, joihin lisättiin takaisinuuttoliuosta. Hartsien ja uuttoliuosten annettiin olla kontaktissa kaksi tuntia ravistelulaitteella sekoittaen, minkä jälkeen hartsit suodatettiin liuoksesta. Kaikki takaisinuuttokokeet suoritettiin neljän rinnakkaisen näytteen sarjoina.

Ensimmäisessä vaiheessa takaisinuutossa kokeiltiin rikkihappoa, jonka konsentraatiot olivat 0,1, 0,05 ja 0,01 mol l<sup>-1</sup>. Takaisinuuttojen tulokset on esitetty taulukossa 25. Tuloksista voidaan havaita, että koboltti ja nikkeli pystytään takaisinuuttamaan hartsista jo hyvin laimealla rikkihappoliuoksella. Mangaani sen sijaan ei irtoa hartsista yhtä tehokkaasti. Kun takaisinuuttoon käytettiin 0,01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:a, sekä nikkelistä että koboltista kyettiin takaisinuuttamaan noin 97 %, mangaanin saannon jäädessä alle 60 %:in. 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:lla koboltin ja nikkelin takaisinuuttuminen oli samaa luokkaa 0,01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:n kanssa, 97,7 ja 95,8 %, mutta mangaanin takaisinuuttuminen oli noussut 58,1 %:sta 71,1 %:iin. 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:lla sekä koboltti että nikkeli takaisinuuttuivat hartsista täydellisesti, mangaanin saannon ollessa noin 92 %.

**Taulukko 25.** 0,1, 0,05 ja 0,01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:n tehokkuus takaisinuutossa

Alkuaine	Hartsista takaisinuuttunut (%)		
	0,1 M	0,05 M	0,01 M
Co	100,3 ± 0,8	95,1 ± 6,4	97,0 ± 4,9
Mn	91,8 ± 0,4	77,1 ± 5,0	62,0 ± 14,4
Ni	100,8 ± 0,7	93,8 ± 6,3	97,1 ± 3,1

Rikkihapolla suoritettujen kokeiden jälkeen takaisinuutossa kokeiltiin tioureaa, jolla on saatu hyviä tuloksia jalometallien takaisinuutossa, sekä ammoniakkaa, jolla on kyetty takaisinuuttamaan erityisesti kuparia erilaisista ioninvaihtohartseista. Tioureaan uuttokykyä testattiin 0,05, 0,1, 0,5 ja 1,0 m-% tiourealiuoksilla, sekä liuoksella, joka sisälsi 1 m-% tioureaa sekä 0,01 M pitoisuudella rikkihappoa. Ammoniakin konsentraatio oli kokeissa 0,1

M. Kaikki kokeet suoritettiin neljän rinnakkaisen näytteen sarjana lisäämällä 20 ml takaisinuuttoliuosta 50 ml sentrifugiputkeen, joka sisälsi ladatut hartsit. Uuttoliuoksen ja hartsien annettiin olla kontaktissa kaksi tuntia ravistelulaitteella sekoittaen. Takaisinuuttojen tulokset on esitetty taulukossa 26. Tuloksista voidaan havaita, että tiourea- tai ammoniakkiuoksella ei pystytä takaisinuuttamaan kobolttia, nikkeliä tai mangaania ladatusta hartsista. Tioureaa ja rikkihappoa sisältäneellä liuoksella kyettiin takaisinuuttamaan 76,4 % koboltista, 83,4 % nikkelistä ja 26,6 % mangaanista. Verrattuna pelkästään 0,01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:lla saavutettuihin tuloksiin voidaan havaita, että kaikkien kolmen metallin uuttuminen hartsista heikentyi, kun uuttoliuokseen lisättiin tioureaa. Samalla kuitenkin uuton selektiivisyys kasvoi huomattavasti, mangaanin uuttumisen vähetessä enemmän kobolttiin ja nikkeliin verrattuna.

**Taulukko 26.** Tioureaan ja ammoniakkin tehokkuus takaisinuutossa

Alkuaine	Hartsista takaisinuuttunut (%)					
	0,05 m-% tiourea	0,1 m-% tiourea	0,5 m-% tiourea	1 m-% tiourea	1 m-% tiourea + 0,01 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1 M NH <sub>3</sub>
Co	0	0	0	0	76 ± 3	0
Mn	0	0	0	0	26,6 ± 0,9	0
Ni	0	0	0	0	83 ± 3	0

Tiourea- ja ammoniakkiuuttojen jälkeen kokeiltiin takaisinuutossa vetykloridia, typpihappoa ja etikkahappoa. Koska rikkihappolla suoritetuissa takaisinuuttokokeissa havaittiin metallien irtoavan hartseista jo hyvin pienillä happokonsentraatioilla, kokeiltiin edellä mainittuja happoja 0,01 M konsentraatiolla. Kaikki takaisinuutot suoritettiin täysin samalla menettelyllä kuin edellistenkin kokeiden osalta. Käytettyjen happojen tilavuus oli 20 ml. Tulokset on esitetty taulukossa 27. Tuloksista voidaan havaita, että yksikään kyseisistä hapoista ei osoita selektiivisyyttä hartsiin latautuneiden metallien takaisinuuttumisessa. Lisäksi saannot olivat huomattavasti heikompia verrattuna rikkihappolla saavutettuihin saantoihin, kun käytettyjen happojen konsentraatiot olivat samat. Kaikilla hapoilla oli havaittavissa jo rikkihappolla suoritettujen kokeiden aikana havaittu ilmiö, jossa kobolttia ja nikkeliä takaisinuuttuu hartsista huomattavasti mangaania enemmän. Kaiken kaikkiaan heikoimmat ja samalla metallien välillä tasaisimmat saannot saavutettiin etikkahapolla, jolla hartsista kyettiin irrottamaan 28 % koboltista, 13 % mangaanista ja 35 % nikkelistä. Suurimmat saannot

saavutettiin vetykloridihapolla, jonka avulla hartsista kyettiin irrottamaan 52 % koboltista, 15,7 % mangaanista ja 67 % nikkelistä.

**Taulukko 27.** 0,01 M HCl, HNO<sub>3</sub> ja CH<sub>3</sub>COOH tehokkuus takaisinuurossa

Alkuaine	Hartsista takaisinuuuttunut (%)		
	0,01 M HCl	0,01 M HNO <sub>3</sub>	0,01 M CH <sub>3</sub> COOH
Co	52 ± 3	42 ± 3	28 ± 8
Mn	15,7 ± 1,2	11,5 ± 0,6	13 ± 4
Ni	67 ± 3	55 ± 4	35 ± 9

## 14 TP 260 ioninvaihtohartsin uudelleenkäytettävyys

Taloudelliselta kannalta katsottuna on hyvin tärkeää, että ioninvaihtohartsia pystyttäisiin käyttämään uudelleen. TP 260 ioninvaihtohartsille suoritettiin kokeita, joilla pyrittiin määrittämään hartsin uudelleen käytön vaikutusta sen metallien sitomiskykyyn.

### 14.1 Regenerointi

TP 260 ioninvaihtohartsin valmistajan mukaan hartsi tulee regeneroida NaOH-liuoksen avulla adsorptio/desorptio-syklien välissä. Regeneroinnin vaikutusta hartsin uudelleenkäytettävyteen testattiin erilaisilla NaOH-liuoksen konsentraatioilla sekä kokonaan ilman regenerointivaihetta. Kokeissa käytettiin hartsin massana 150 milligrammaa, jonka annettiin olla kontaktissa 20 ml näytteen kanssa 18 tuntia ravistelulaitteessa. Kontaktiajan täytyttyä hartsit suodatettiin näyteliuoksesta ja sitoutuneet metallit takaisinuuutettiin 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :n avulla kahden tunnin kontaktiajalla. Takaisinuuuton jälkeen hartsit suodatettiin jälleen liuoksesta ja siirrettiin toiseen sentrifugiputkeen, johon lisättiin 10 ml regenerointiliuosta. Hartsien annettiin olla kontaktissa regenerointiliuoksen kanssa 30 minuuttia, jonka jälkeen hartsit suodatettiin ja pestiin ultrapuhtaalla vedellä jäljelle jääneen regenerointiliuoksen poistamiseksi. Pesun jälkeen hartsit siirrettiin jälleen uuteen sentrifugiputkeen ja joukkoon lisättiin 20 ml uutta näytettä, jonka kanssa hartsin annettiin olla kontaktissa 18 tuntia. Kaikki regenerointikokeet suoritettiin samalla neljän rinnakkaisen hartsinäytteen sarjalla. Tulokset on esitetty taulukossa 28. Tuloksista voidaan havaita, että TP 260 ioninvaihtohartsin kyky sitoa metalleja uudelleen käytettäessä heikkenee huomattavasti, jos hartsia ei regeneroida latausten välissä. Ilman regenerointia hartsi kykeni sitomaan ainoastaan 7 % näytteen sisältämästä koboltista ja 3 % nikkelistä. Näytteen sisältämästä mangaanista sitoutui huomattavasti suurempi osa kobolttiin ja nikkeliin verrattuna, mutta sitoutuminen oli silti heikkoa, ollen noin 44 %. Regenerointi 0,1 M NaOH-liuoksen avulla nosti hartsin sitomiskykyä huomattavasti, saantojen ollessa koboltin osalta noin 54 %, mangaanin osalta 88 % ja nikkelin osalta 42 %. Saannot jäivät kuitenkin heikommiksi alkuperäiseen sitomiskykyyn verrattuna ja samalla rinnakkaisten näytteiden välillä oli huomattavaa eroa sitomiskyvyssä. Kun regenerointiin käytettiin 0,5 M tai 1,0 M NaOH-liuosta, pysyi hartsin sitomiskyky samalla tasolla ja jopa kasvoi hieman ensimmäiseen latauskertaan verrattuna.

**Taulukko 28.** Regeneroinnin vaikutus TP 260 ioninvaihtohartsin sitomiskykyyn

Alkuaine	Hartsin lataus (mg g <sup>-1</sup> ja % näytteestä)				
	1. lataus	ei regeneroitu	0,1 M NaOH	0,5 M NaOH	1,0 M NaOH
Co	9,82 ± 0,07 (95,1 ± 0,8 %)	0,7 ± 0,3 (7,0 ± 3 %)	5,8 ± 1,5 (53,9 ± 13 %)	10,41 ± 0,03 (99,7 ± 0,1 %)	10,43 ± 0,04 (99,5 ± 0,6 %)
Li	0,06 ± 0,05 (1,3 ± 0,85 %)	0,04 ± 0,05 (0,8 ± 1,0 %)	0,02 ± 0,03 (0,4 ± 0,6 %)	0,3 ± 0,1 (7 ± 3)	2,0 ± 0,3 (40 ± 6 %)
Mn	8,638 ± 0,005 (98,6 ± 0,3 %)	3,92 ± 0,11 (44,5 ± 1,2 %)	8,1 ± 0,4 (87,9 ± 5,0 %)	9,95 ± 0,03 (99,7 ± 0,1 %)	9,90 ± 0,04 (98,9 ± 0,5 %)
Ni	10,20 ± 0,13 (92,4 ± 1,3 %)	0,4 ± 0,3 (3,8 ± 3 %)	4,8 ± 1,6 (42 ± 14 %)	11,06 ± 0,04 (99,1 ± 0,1 %)	11,12 ± 0,07 (99,3 ± 0,8 %)

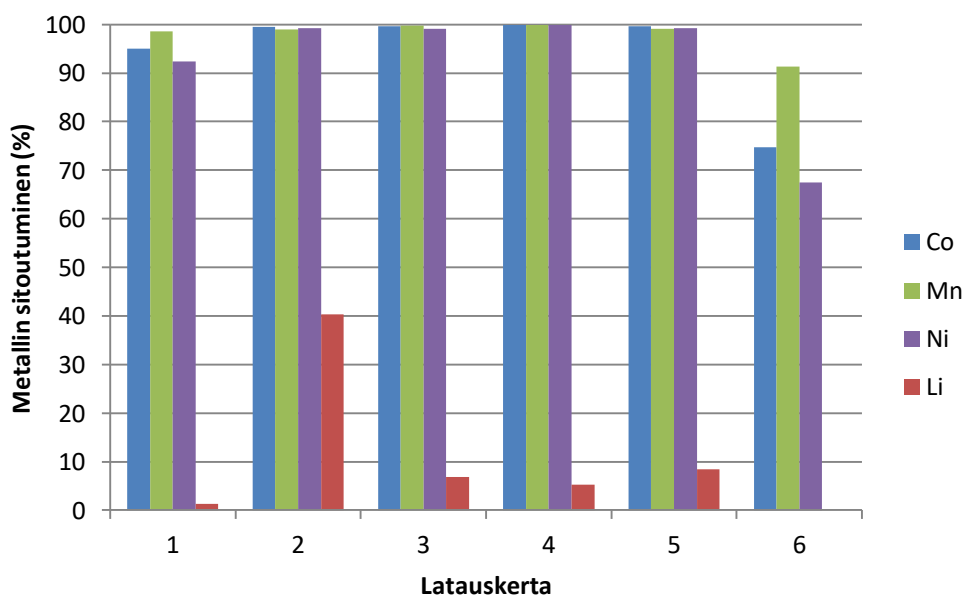
#### 14.2 Peräkkäiset lataukset

Käyttökelpoisen regenerointiliuoksen löydyttyä päätettiin hartsin latauskykyä testata kuuden peräkkäisen syklin aikana, jotka koostuivat lataus-, takaisinuuhto- ja regenerointivaiheista. Testeissä käytettiin samaa neljän rinnakkaisen 150 milligramman hartsinäytteen sarjaa kuin regenerointitesteissäkin. Latausvaiheessa 50 ml sentrifugiputkissa olleiden hartsien joukkoon lisättiin 20 ml näyteliuosta, jonka jälkeen hartsin ja liuoksen annettiin olla kontaktissa 18 tuntia. Kontaktiajan jälkeen hartsit suodatettiin liuoksesta Whatman 41 suodatinpaperin avulla. Hartsien sisältämät metallit takaisinuuutettiin 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:n avulla kahden tunnin kontaktiajalla. Takaisinuuuton jälkeen hartsit regeneroitiin 0,5 M NaOH-liuoksen avulla 30 minuutin kontaktiajalla. Peräkkäisten latausten tulokset on esitetty taulukossa 29 ja kuvassa 12. Tuloksista voidaan havaita, että hartsi kykenee sitomaan näytteen sisältämät koboltin, mangaanin ja nikkelin käytännössä täydellisesti vielä viidennellä latauskerralla. Lisäksi hartsiin sitoutui neljän uudelleenlatauskerran aikana enemmän kyseisiä metalleja verrattuna ensimmäiseen lataukseen. Litiumin sitoutuminen oli hyvin vaihtelevaa latauskertojen sekä jokaisen latauskerran rinnakkaisnäytteiden välillä, sitoutumisen pysytellessä kuitenkin alle 10 %:ssa. Viidennellä uudelleenlatauskerralla havaittiin huomattava heikkeneminen koboltin ja nikkelin sitoutumisessa, sitoutumisen jäädessä koboltin osalta 74 %:iin ja nikkelin osalta 67 %:iin. Mangaanista viidennellä uudelleenlatauskerralla sitoutui 91 % ja litiumin osalta sitoutumista ei jälleen havaittu. Lisäksi metallien sitoutumisessa oli huomattavasti enemmän vaihtelua rinnakkaisnäytteiden välillä verrattuna aikaisempiin latauskertoihin,

standardipoikkeamien ollessa kobolttin ja nikkelin osalta noin 30-kertaiset ja mangaanin osalta noin 10-kertaiset edeltävän latauskerran tuloksiin verrattuna.

**Taulukko 29.** Usean peräkkäisen latauskerran vaikutus TP 260 ioninvaihtohartsin latauskykyyn

Lataus	Hartsin lataus (mg g <sup>-1</sup> ja % näytteestä)			
	Co	Li	Mn	Ni
1.	9,82 ± 0,07 (95,1 ± 0,8 %)	0,06 ± 0,05 (1,3 ± 0,85 %)	8,638 ± 0,005 (98,6 ± 0,3 %)	10,20 ± 0,13 (92,4 ± 1,3 %)
2.	10,43 ± 0,04 (99,5 ± 0,6 %)	2,0 ± 0,3 (40 ± 6 %)	9,90 ± 0,04 (98,9 ± 0,5 %)	11,12 ± 0,07 (99,3 ± 0,8 %)
3.	10,41 ± 0,03 (99,7 ± 0,1 %)	0,3 ± 0,1 (7 ± 3)	9,95 ± 0,03 (99,7 ± 0,1 %)	11,06 ± 0,04 (99,1 ± 0,1 %)
4.	10,55 ± 0,03 (100,0 ± 0,1 %)	0,2 ± 0,3 (5 ± 5 %)	9,64 ± 0,02 (99,9 ± 0,1 %)	11,23 ± 0,03 (99,8 ± 0,1 %)
5.	11,34 ± 0,03 (99,6 ± 0,3 %)	0,41 ± 0,11 (8,4 ± 2,2 %)	9,19 ± 0,04 (99,2 ± 0,5 %)	12,09 ± 0,04 (99,2 ± 0,4 %)
6.	8,6 ± 0,9 (74 ± 8 %)	0	9 ± 0,3 (91 ± 3 %)	8,3 ± 1,1 (67 ± 9 %)



**Kuva 12.** Hartsin sitomiskyvyn muutos peräkkäisissä latauksissa.



## 15 Metallien saostus takaisinuuttoliuoksista

Hartsin latauksella ja takaisinuutolla saavutettiin kaksi liuosta: alkuperäinen näyte, joka sisälsi enää suurimmaksi osaksi litiumia, sekä takaisinuutossa käytetty rikkihappoliuos, joka sisälsi kobolttin, mangaanin ja nikkelin. Koska aiemmissa kokeissa käytetyt hartsimäärät ja vastaavasti hartseihin sitoutuneet metallimäärät olivat varsin pieniä, suoritettiin metallien sitominen huomattavasti isommilla hartsimäärillä näytteistä, joiden metallipitoisuudet olivat aiempia kokeita korkeampia. Metallien sitominen suoritettiin 4 grammalla TP 260 ioninvaihtohartsia, jonka annettiin olla kontaktissa 40 ml näyteliuoksen, joka sisälsi noin 900 mg l<sup>-1</sup> Co ja Ni, 800 mg l<sup>-1</sup> Mn ja 400 mg l<sup>-1</sup> Li, kanssa kuusia tuntia ravistelulaitteella sekoittaen. Koska hartsi- ja näytemäärät olivat aikaisempia kokeita isompia, suoritettiin hartsiensaotus 250 ml erlenmeyerpulloissa. Latauksia suoritettiin kaksi neljän rinnakkaisen näytteen erää, joiden tulokset ovat esitetty taulukoissa 30 ja 31. Metallien sitoutuminen oli samalla tasolla molemmissa erissä ja hartseihin kyettiin sitomaan yli 96 % koboltista, mangaanista ja nikkelistä. Käytetty hartsimäärä ei kuitenkaan riittänyt metallien täydelliseen sitomiseen. Litiumia sitoutui hartsiin ensimmäisessä erässä noin 18 % ja toisessa erässä 14 % näytteen sisältämästä määrästä, joskin sitoutunut litiumin määrä oli molemmissa erissä alle 3 % sitoutuneiden metallien kokonaismäärästä.

**Taulukko 30.** Metallien sitoutuminen ensimmäisessä 4 gramman hartsierässä

Alkuaine	Hartsiin latautunut		
	mg	%	lataus mg/g
Co	33,4 ± 0,6	98,5 ± 0,5	8,34 ± 0,14
Li	2,48 ± 0,15	17,9 ± 1,3	0,62 ± 0,04
Mn	30,9 ± 0,7	99,7 ± 0,1	7,7 ± 0,2
Ni	35,0 ± 0,5	97,5 ± 1,0	8,76 ± 0,12

**Taulukko 31.** Metallien sitoutuminen toisessa 4 gramman hartsierässä

Alkuaine	Hartsiin latautunut		
	mg	%	lataus mg/g
Co	36,0 ± 0,4	97,9 ± 0,7	9,0 ± 0,1
Li	2,2 ± 0,3	14,0 ± 2,0	0,54 ± 0,09
Mn	34,3 ± 0,3	99,5 ± 0,1	8,54 ± 0,07
Ni	37,8 ± 0,3	96,5 ± 1,1	9,45 ± 0,07

### 15.1 Vesipesut

Hartseja pestiin vedellä sitoutuneen litiumin irrottamiseksi. Hartsien joukkoon lisättiin 40 ml ultrapuhdasta vettä ja hartseja ravisteltiin tunnin ajan, jonka jälkeen hartsit suodatettiin pois vedestä. Hartseista veteen irronneiden metallien määrä on esitetty taulukossa 32. Tuloksista voidaan havaita, että Co, Mn ja Ni eivät irtoa hartsista veteen, kun taas sitoutuneesta litiumista kyettiin vesipesun avulla irrottamaan noin kolmasosa molemmissa 4 gramman testierissä.

**Taulukko 32.** Hartseista veteen irronneet metallit

Alkuaine	Hartsista takaisinuuuttunut (%)	
	1. erä	2.erä
Co	0	0
Li	30 ± 11	34 ± 6
Mn	0	0
Ni	0	0

### 15.2 Rikkihappopesut

Vesipesujen jälkeen metallit takaisinuuutettiin ensimmäisestä hartsierästä aiempien kokeiden perusteella toimivaksi havaitun 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:n avulla. Takaisinuuutto suoritettiin täysin samalla menettelyllä kuin aikaisemmissa kokeissa, uuttoliuoksen tilavuuden ollessa 30 ml ja

kontaktiajan kaksi tuntia. Mittauksissa kuitenkin havaittiin, että 30 ml 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ei ollut riittävä irrottamaan metalleja kokonaisuudessaan isommasta määrästä hartsia, jolloin takaisinuutto jouduttiin suorittamaan yhteensä kolme kertaa. Takaisinuuttojen tulokset on esitetty taulukossa 33. Ensimmäisessä takaisinuutossa hartsin sisältämästä koboltista takaisinuuttui 85 % ja nikkelistä 92 %, mangaanin uuttumisen jäädessä noin 30 %:in. Hartsiin vielä sitoutuneena ollut litium uuttui kokonaisuudessaan ensimmäisen takaisinuuton aikana. Toisessa takaisinuutossa loput hartsin sisältämästä koboltista ja nikkelistä irtosivat rikkihappoliuokseen, mutta mangaania uuttui lähestulkoon sama määrä kuin ensimmäisen takaisinuuton aikana. Kolmannen takaisinuuton avulla loput hartsin sisältämästä mangaanista kyettiin irrottamaan.

**Taulukko 33.** Metallien takaisinuutto ensimmäisestä 4 g hartsierästä

Alkuaine	Hartsista takaisinuuttunut (%)		
	1. Takaisinuutto	2. Takaisinuutto	3. Takaisinuutto
Co	85 ± 3	100	100
Li	100	100	100
Mn	30,7 ± 1,1	59 ± 1	100
Ni	92 ± 3	100	100

Koska 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:n havaittiin olevan riittämätön metallien takaisinuuttamiseen yhdessä vaiheessa, käytettiin toisen neljän gramman hartsierän takaisinuutossa 40 ml 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:a. Takaisinuutto suoritettiin muilta osin samalla menettelyllä aikaisempien kanssa. Toisen 4 gramman hartsierän takaisinuuton tulokset on esitetty taulukossa 34. 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:lla hartsista kyettiin takaisinuuttamaan noin 95 % sekä koboltista että nikkelistä, mutta mangaanista kyettiin takaisinuuttamaan vain noin 75 %.

**Taulukko 34.** Metallien takaisinuutto toisesta 4 g hartsierästä

Alkuaine	Hartsista takaisinuuttunut (%)
Co	94 ± 4
Li	100
Mn	77 ± 3
Ni	94 ± 4

### 15.3 Litiumin saostus

Näyteliuksesta, josta valtaosa koboltista, nikkelistä ja mangaanista oli otettu talteen TP 260 ioninvaihtohartsin avulla, pyrittiin saostamaan mahdollisimman paljon litiumia sekä natriumkarbonaatin avulla litiumkarbonaattina että ammoniumvetyfosfaatin avulla litiumfosfaattina.

Litiumkarbonaatin liukoisuus veteen pienenee lämpötilan kasvaessa, mitä on hyödynnetty litiumin talteenotossa vesiliuoksista.<sup>50</sup> Hartsikäsitellyn jälkeiset näyteliuokset siirrettiin 100 ml dekanterilaseihin, jonka jälkeen liuoksen pH-arvoksi nostettiin 11,5 M NaOH-liuoksen avulla Co, Ni ja Mn jäämien saostamiseksi. Muodostunut saostuma suodatettiin Whatman 41 suodatinpaperin avulla, minkä jälkeen liuos haihdutettiin noin 10 ml tilavuuteen lämpölevyn avulla. Haihdutuksen jälkeen näytteeseen lisättiin 2 ml kylläistä Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-liuosta, jolloin Li<sup>+</sup>- ja CO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ionien moolisuhte liuoksessa oli noin 1:1,5. Liuos kuumennettiin kiehuvaan ja sen haihdutusta jatkettiin, kunnes havaittiin valkoisen saostuman muodostuminen. Saostuma suodatettiin ja jäljelle jääneestä liuoksesta otettiin näyte litiumpitoisuuden määrittämiseksi. Karbonaattisaostuksen tulokset on esitetty taulukossa 35. Näyteliuos tuli haihduttaa erittäin pieneen tilavuuteen ennen saostuman muodostumista, kaikkien rinnakkaisnäytteiden tilavuus oli saostuman suodattamisen jälkeen noin 1,5 ml. Tuloksista voidaan havaita, että natriumkarbonaatin avulla litiumista kyettiin saostamaan noin 65 %.

**Taulukko 35.** Litiumin saostus natriumkarbonaatin avulla

Litiumia näytteessä (mg)	Litiumia saostuksen jälkeen (mg)	Saanto (%)
11,2 ± 0,3	3,96 ± 0,09	64,7 ± 1,5

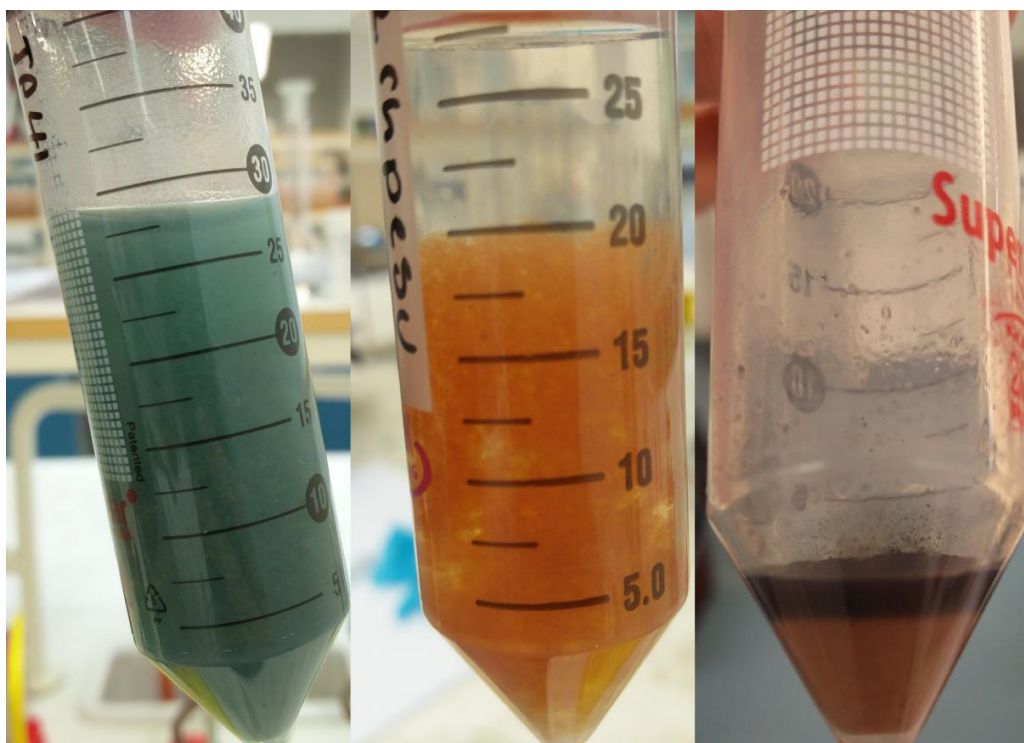
Litiumfosfaatin saostuksessa muiden metallien jäämät saostettiin NaOH-liuoksen avulla kuten karbonaattisaostuksessakin, jonka jälkeen näyteliuokset haihdutettiin noin 10 ml tilavuuteen lämpölevyn avulla. Haihdutuksen jälkeen näytteisiin lisättiin 2 ml 1 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-liuosta, jonka jälkeen näytettä lämmitettiin 30 minuutin ajan. Lämmityksen aikana näytteeseen muodostui valkoista saostumaa, joka suodatettiin ja liuoksesta otettiin näyte litiumpitoisuuden määrittämiseksi. Fosfaattisaostuksen tulokset on esitetty taulukossa 36. Ammoniumvetyfosfaatin avulla litiumista kyettiin saostamaan 73,5 ± 1,5 %.

**Taulukko 36.** Litiumin saostus ammoniumvetyfosfaatin avulla

Litiumia näytteessä (mg)	Litiumia saostuksen jälkeen (mg)	Saanto (%)
13,4 ± 0,4	3,5 ± 0,3	73,5 ± 1,5

#### 15.4 Kobolttin, mangaanin ja nikkelin saostus

Koboltti, mangaani ja nikkeli saostettiin takaisinuuuttoon käytetyistä rikkihappoliuoksista 5 M NaOH-liuoksen avulla. Liuoksen sisältämät metallit saostuivat ensimmäisestä, 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sisältäneestä liuoksesta aluksi sinertävänä saostumana (kuva 13), kun liuoksen pH oli yli 11. Saostuma erotettiin rikkihappoliuoksesta sentrifugoinnin avulla. Sentrifugoinnin jälkeen saostuma oli väriltään ruskeaa. Vastaava saostus suoritettiin myös jälkimmäisistä takaisinuuottoliuoksista, joissa mangaanin pitoisuus oli kobolttia ja nikkeliä huomattavasti korkeampi. Tällöin saostuma oli väriltään punertavaa (kuva 13). Sentrifugoinnin ja liuoksen erottamisen jälkeen punertava saostuma tummui pinnalta (kuva 13), mikä todennäköisesti johtuu mangaanihydroksidin hapettumisesta. Jäljelle jääneistä liuoksista mitattiin metallipitoisuudet ja tulosten perusteella havaittiin, että metallit saostuivat liuoksista täydellisesti.

**Kuva 13.** Co, Mn ja Ni saostus rikkihappoliuoksesta.

Kolmesta takaisinuuottoliuoksesta saadut saostumat kerättiin yhteen ja kuivattiin. Kuivauksen jälkeen saostumat olivat väriltään täysin mustia. Saostumista otettiin 50 milligramman näytteet, jotka liuotettiin 10 ml:an kuningasvettä lämpölevyllä lämmittäen. Tämän jälkeen liuokset siirrettiin 100 ml mittapulloihin ja täytettiin mittatilavuuteen ultrapuhtaalla vedellä. Liuosten metallipitoisuudet mitattiin ICP-OES:lla, jolloin saostumien metallipitoisuudet pystyttiin määrittämään. Tulokset on esitetty taulukossa 37. Taulukkoon on listattu myös metallien massojen avulla määritetty metallihydroksidien massa saostumissa. Tulosten perusteella voidaan todeta, että saostuma koostui noin 90 %:sti koboltti-, mangaani- ja nikkeliyhdyksistä. Litiumin pitoisuudet jäivät mittauksissa alle toteamisrajan. Saostuksen avulla saatavaa metallihydroksidiseosta voidaan potentiaalisesti käyttää uusien litiumioniakkujen katodimateriaalien valmistamiseen.<sup>78</sup>

**Taulukko 37.** Saostuman Co, Li, Mn ja Ni pitoisuudet

Alkuaine	Pitoisuus saostumassa (g/kg)	Pitoisuus hydroksidina (g/kg)	osuus saostumasta (%)
Co	200 ± 10	314 ± 15	31,4 ± 1,5
Li	-	-	-
Mn	151 ± 5	245 ± 9	24,5 ± 0,9
Ni	211 ± 12	330 ± 20	33 ± 2

## 16 Yhteenveto

Kirjallisessa osassa käsiteltiin litiumioniakkuja ja niiden sisältämien metallien talteenottoa kierrätyksessä. Tänä päivänä litiumioniakkujen kierrätys kohdistuu etenkin akkujen katodimateriaalien sisältämien arvokkaiden metallien talteenottoon. Litiumioniakkujen kierrätys voidaan jakaa hydro- ja pyrometallurgisiin menetelmiin, joista etenkin hydrometallurgiset menetelmät ovat tarkastellun kirjallisuuden perusteella laajan tutkimuksen kohteena. Litiumioniakkujen katodimateriaalit kyetään liuottamaan tehokkaasti useiden erilaisten happojen avulla, kun liuotuksessa käytetään lisäksi vetyperoksidia pelkistimenä. Kirjallisuudessa metallien talteenottoon happoliuoksista on käytetty lukuisia erilaisia menetelmiä, kuten saostamista, neste-nesteuuttoa ja elektrolyysiä. Etenkin neste-nesteuuton on todettu olevan toimiva menetelmä litiumioniakkujen sisältämien koboltin ja nikkelin selektiivisessä talteenotossa. Metallien talteenottoa kuitenkin hankaloittaa lukuisat ja jatkuvan kehityksen kohteena olevat katodimateriaalit.

Kokeellisessa osassa tutkittiin aluksi litiumioniakuista kerätyn näytemateriaalin, joka koostui kobolttia, litiumia, mangaania ja nikkeliä sisältäneestä metallioksidiseoksesta sekä grafiitista, liuottamista rikkihapon ja vetyperoksidin avulla ultraääniavusteisesti. Kokeiden perusteella havaittiin, että jo 1 M rikkihapon avulla näytteen sisältämät metallit kyettiin liuottamaan tehokkaasti, kun liuotuksessa käytettiin lisäksi vetyperoksidia pelkistimenä. Vetyperoksidilla oli huomattava vaikutus koboltin, mangaanin ja nikkelin liukenemisessä, saantojen ollessa noin kaksinkertaiset verrattuna ilman vetyperoksidia suoritettuihin liuotuksiin. Litiumin liukenemiseen vetyperoksidilla ei ollut yhtä merkittävää vaikutusta. Liuotuksen jälkeen näytteen sisältämä hiili voitiin erottaa liuoksesta yksinkertaisesti suodattamalla.

Metallien selektiivistä talteenottoa tutkittiin erilaisten metallisieppareiden, ioninvaihtohartsien ja selektiivisen saostamisen avulla. Metalleja ei kyetty saostamaan selektiivisesti kirjallisuudessa käytettyjen reagenssien, kuten ammoniumpersulfaatin tai ammoniumoksalaaatin avulla. Myöskään 12 Silicyclen valmistamalla SiliaMets<sup>®</sup> metallisiepparilla metalleja ei kyetty sitomaan rikkihappoliuoksesta. Lewatit<sup>®</sup> TP 260 ioninvaihtohartsilla sen sijaan kyettiin sitomaan koboltti, mangaani ja nikkeli kokonaisuudessaan rikkihappoliuoksesta, litiumin jäädessä suurimmaksi osaksi liuokseen.

Metallien sitomisen jälkeen pyrittiin löytämään uuttoliuos, jonka avulla koboltti, mangaani ja nikkeli voitaisiin takaisinuttaa selektiivisesti TP 260 ioninvaihtohartsista. Selektiivistä

takaisinuuttoliuosta ei kuitenkaan löydetty, joskin useat laimeat happoliuokset takaisinuuttivat hartsista huomattavasti suuremman määrän kobolttia ja nikkeliä verrattuna mangaaniin. Mangaanin erottaminen koboltista ja nikkelistä voikin olla mahdollista useamman peräkkäisen latauksen ja takaisinuuton avulla käyttämällä TP 260 ioninvaihtohartsia. Koboltti, mangaani ja nikkeli päädyttiin loppujen lopuksi takaisinuuttamaan yhtäaikaaisesti rikkihapon avulla, jonka jälkeen ne saostettiin kokonaisuudessaan NaOH-liuoksen avulla. Saostettua metallihydroksidiseosta voidaan potentiaalisesti käyttää uusien katodimateriaalien valmistuksessa. Litium saostettiin alkuperäisestä liuksesta karbonaattina natriumkarbonaatin ja fosfaattina ammoniumvetyfosfaatin avulla.



## 17 Lähdeluettelo

1. Meshram, P.; Pandey, B. D. ja Mankhand, T. R., Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching, *Chem. Eng. J.*, **2015**, *281*, 418–427.
2. Lv, W.; Wang, Z.; Cao, H.; Sun, Y.; Zhang, Y. ja Sun, Z., A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, *6*, 1504–1521.
3. Zeng, X.; Li, J. ja Singh, N., Recycling of spent lithium-ion battery: A critical review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **2014**, *44*, 1129–1165.
4. Freitas, M. B. J. G. ja Garcia, E. M., Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **2007**, *171*, 953–959.
5. Deng, D., Li-ion batteries: Basics, progress, and challenges, *Energy Sci. Eng.*, **2015**, *3*, 385–418.
6. Georgi-Maschler, T.; Friedrich, B.; Weyhe, R.; Heegn, H. ja Rutz, M., Development of a recycling process for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, **2012**, *207*, 173–182.
7. Yun, L.; Linh, D.; Shui, L.; Peng, X.; Garg, A.; LE, M. L. P.; Asghari, S. ja Sandoval, J., Metallurgical and mechanical methods for recycling of lithium-ion battery pack for electric vehicles, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2018**, *136*, 198–208.
8. Hanisch, C.; Diekmann, J.; Stieger, A.; Haselrieder, W. ja Kwade, A., Recycling of Lithium-Ion Batteries. Teoksessa: *Handbook of Clean Energy Systems*, (toim.) J. Yan, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2015.
9. Aravindan, V.; Gnanaraj, J.; Madhavi, S. ja Liu, H. K., Lithium-ion conducting electrolyte salts for lithium batteries, *Chem. - A Eur. J.*, **2011**, *17*, 14326–14346.

10. Olivetti, E. A.; Ceder, G.; Gaustad, G. G. ja Fu, X., Lithium-Ion Battery Supply Chain Considerations: Analysis of Potential Bottlenecks in Critical Metals, *Joule*, **2017**, *1*, 229–243.
11. Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T. ja Yushin, G., Li-ion battery materials: present and future, *Mater. Today*, **2015**, *18*, 252–264.
12. Xu, J.; Thomas, H. R.; Francis, R. W.; Lum, K. R.; Wang, J. ja Liang, B., A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries, *J. Power Sources*, **2008**, *177*, 512–527.
13. Dahn, J. R.; Fuller, E. W.; Obrovac, M. ja von Sacken, U., Thermal stability of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  and  $\lambda\text{-MnO}_2$  and consequences for the safety of Li-ion cells, *Solid State Ionics*, **1994**, *69*, 265–270.
14. Chagnes, A. ja Pospiech, B., A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2013**, *88*, 1191–1199.
15. Chikkannanavar, S. B.; Bernardi, D. M. ja Liu, L., A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries, *J. Power Sources*, **2014**, *248*, 91–100.
16. Xu, K., Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4303–4417.
17. Swain, B., Recovery and recycling of lithium: A review, *Sep. Purif. Technol.*, **2017**, *172*, 388–403.
18. Talens Peiró, L.; Villalba Méndez, G. ja Ayres, R. U., Lithium: Sources, production, uses, and recovery outlook, *JOM*, **2013**, *65*, 986–996.
19. Tahil, W., The Trouble with Lithium Implications of Future PHEV Production for Lithium Demand, Meridian International Research, [http://meridian-int-res.com/Projects/Lithium\\_Problem\\_2.pdf](http://meridian-int-res.com/Projects/Lithium_Problem_2.pdf), (24.1.2018).

20. Vikström, H.; Davidsson, S. ja Höök, M., Lithium availability and future production outlooks, *Appl. Energy*, **2013**, *110*, 252–266.
21. Keliber, Mineraalivarannot ja malmivarat, <https://www.keliber.fi/geologia/mineraalivarannot-ja-malmivarat/>, (24.1.2018).
22. Jaskula, B. W., Lithium, USGS Mineral Commodity Summaries 2018, <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/mcs-2018-lithi.pdf>, (4.7.2018)
23. Chitrakar, R.; Kanoh, H.; Miyai, Y. ja Ooi, K., Recovery of Lithium from Seawater Using Manganese Oxide Adsorbent ( $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ) Derived from  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ , *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, *40*, 2054–2058.
24. Martin, G.; Rentsch, L.; Höck, M. ja Bertau, M., Lithium market research – global supply, future demand and price development, *Energy Storage Mater.*, **2017**, *6*, 171–179.
25. Wietelmann, U. ja Bauer, R. J., Lithium and Lithium Compounds. Teoksessa: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Saksa, 2000.
26. Emsley, J., *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*, Oxford university press, Oxford, UK, 2011.
27. Mudd, G. M.; Weng, Z.; Jowitt, S. M.; Turnbull, I. D. ja Graedel, T. E., Quantifying the recoverable resources of by-product metals: The case of cobalt, *Ore Geol. Rev.*, **2013**, *55*, 87–98.
28. Shedd, K. B., Cobalt, USGS Mineral Commodity Summaries 2018, <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cobalt/mcs-2018-cobal.pdf>, (4.7.2018).

29. Shedd, K. B., USGS Minerals yearbook 2015, Cobalt, <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cobalt/myb1-2015-cobal.pdf>, (29.1.2018).
30. Slack, J. F.; Kimball, B. E. ja Shedd, K. B., Cobalt. Teoksessa: Schulz, K.J.; DeYoung, J.H., Jr.; Seal, R.R., II ja Bradley, D.C., (toim.), *Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802*, ss. F1–F40, <https://doi.org/10.3133/pp1802F>.
31. McRae, M. E., Nickel, USGS Mineral Commodity Summaries 2018, <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/mcs-2018-nicke.pdf> (26.2.2018)
32. Mudd, G. M., Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites, *Ore Geol. Rev.*, **2010**, 38, 9–26.
33. Dalvi, A. D.; Bacon, G. W. ja Osborne, R. C., The Past and the Future of Nickel Laterites, *PDAC 2004 International Convention, Trade Show & Investors Exchange*, 7.-10.4.2004.
34. Corathers, L. A., Manganese, USGS Mineral Commodity Summaries 2018, <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/manganese/mcs-2018-manga.pdf> (27.2.2018)
35. Zhang, W. ja Cheng, C. Y., Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide, *Hydrometallurgy*, **2007**, 89, 137–159.
36. Ordoñez, J.; Gago, E. J. ja Girard, A., Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2016**, 60, 195–205.

37. Jaskula, B. W., USGS Minerals Yearbook 2015, Lithium, <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/myb1-2015-lithi.pdf> (2.2.2018)
38. Shanghai metals market, <https://price.metal.com/prices/other-minor-metals>, (2.2.2018).
39. London Metal Exchange, <https://www.lme.com/>, (2.2.2018).
40. Investmine, 1 Year Manganese Prices and Price Charts, <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/manganese/1-year/>, (2.2.2018).
41. Zhang, T.; He, Y.; Wang, F.; Ge, L.; Zhu, X. ja Li, H., Chemical and process mineralogical characterizations of spent lithium-ion batteries: An approach by multi-analytical techniques, *Waste Manag.*, **2014**, *34*, 1051–1058.
42. Nan, J.; Han, D. ja Zuo, X., Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction, *J. Power Sources*, **2005**, *152*, 278–284.
43. Contestabile, M.; Panero, S. ja Scrosati, B., A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process, *J. Power Sources*, **2001**, *92*, 65–69.
44. Sun, L. ja Qiu, K., Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries, *Waste Manag.*, **2012**, *32*, 1575–1582.
45. Li, L.; Ge, J.; Chen, R.; Wu, F.; Chen, S. ja Zhang, X., Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries, *Waste Manag.*, **2010**, *30*, 2615–2621.
46. Li, L.; Ge, J.; Wu, F.; Chen, R.; Chen, S. ja Wu, B., Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant, *J. Hazard. Mater.*, **2010**, *176*, 288–293.

47. Shin, S. M.; Kim, N. H.; Sohn, J. S.; Yang, D. H. ja Kim, Y. H., Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes, *Hydrometallurgy*, **2005**, *79*, 172–181.
48. He, L.-P.; Sun, S.-Y.; Song, X.-F. ja Yu, J.-G., Leaching process for recovering valuable metals from the  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode of lithium-ion batteries, *Waste Manag.*, **2017**, *64*, 171–181.
49. Vieceli, N.; Nogueira, C. A.; Guimarães, C.; Pereira, M. F. C.; Durão, F. O. ja Margarido, F., Hydrometallurgical recycling of lithium-ion batteries by reductive leaching with sodium metabisulphite, *Waste Manag.*, **2018**, *71*, 350–361.
50. Zhang, P.; Yokoyama, T.; Itabashi, O.; Suzuki, T. M. ja Inoue, K., Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries, *Hydrometallurgy*, **1998**, *47*, 259–271.
51. Lee, C. K. ja Rhee, K. I., Preparation of  $\text{LiCoO}_2$  from spent lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **2002**, *109*, 17–21.
52. Li, L.; Bian, Y.; Zhang, X.; Guan, Y.; Fan, E.; Wu, F. ja Chen, R., Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching, *Waste Manag.*, **2018**, *71*, 362–371.
53. Zhu, S.-G.; He, W.-Z.; Guang-Ming, L.; Zhou, X.; Zhang, X.-J. ja Huang, J.-W., Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2012**, *22*, 2274–2281.
54. Contestabile, M.; Panero, S. ja Scrosati, B., A laboratory-scale lithium battery recycling process, *J. Power Sources*, **1999**, *83*, 75–78.
55. Wang, R.-C.; Lin, Y.-C. ja Wu, S.-H., A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries, *Hydrometallurgy*, **2009**, *99*, 194–201.

56. Sarangi, K.; Reddy, B. R. ja Das, R. P., Extraction studies of cobalt (II) and nickel (II) from chloride solutions using Na-Cyanex 272.: Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272 and their mixtures, *Hydrometallurgy*, **1999**, *52*, 253–265.
57. Joulié, M.; Laucournet, R. ja Billy, E., Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **2014**, *247*, 551–555.
58. Flett, D. S., Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 2426–2438.
59. Devi, N. B.; Nathsarma, K. C. ja Chakravortty, V., Separation and recovery of cobalt II and nickel II from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272, *Hydrometallurgy*, **1998**, *49*, 47–61.
60. Wang, F.; Sun, R.; Xu, J.; Chen, Z. ja Kang, M., Recovery of cobalt from spent lithium ion batteries using sulphuric acid leaching followed by solid–liquid separation and solvent extraction, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 85303–85311.
61. Kang, J.; Senanayake, G.; Sohn, J. ja Shin, S. M., Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272, *Hydrometallurgy*, **2010**, *100*, 168–171.
62. Virolainen, S.; Fallah Fini, M.; Laitinen, A. ja Sainio, T., Solvent extraction fractionation of Li-ion battery leachate containing Li, Ni, and Co, *Sep. Purif. Technol.*, **2017**, *179*, 274–282.
63. Harland, C. E. ja Grimshaw, R. W., *Ion Exchange: Theory and Practice*, 2. painos, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1994.
64. de Dardel, F. ja Arden, T. V., Ion Exchangers. Teoksessa: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Saksa, 2008.

65. Fu, F. ja Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J. Environ. Manage.*, **2011**, 92, 407–418.
66. Badawy, S. M.; Nayl, A. A.; El Khashab, R. A. ja El-Khateeb, M. A., Cobalt separation from waste mobile phone batteries using selective precipitation and chelating resin, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, **2014**, 16, 739–746.
67. Lupi, C.; Pasquali, M. ja Dell’Era, A., Nickel and cobalt recycling from lithium-ion batteries by electrochemical processes, *Waste Manag.*, **2005**, 25, 215–220.
68. Li, L.; Chen, R.; Sun, F.; Wu, F. ja Liu, J., Preparation of LiCoO<sub>2</sub> films from spent lithium-ion batteries by a combined recycling process, *Hydrometallurgy*, **2011**, 108, 220–225.
69. Gaines, L., The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course, *Sustain. Mater. Technol.*, **2014**, 1–2, 2–7.
70. Bosecker, K., Bioleaching: metal solubilization by microorganisms, *FEMS Microbiol. Rev.*, **1997**, 20, 591–604.
71. Horeh, N. B.; Mousavi, S. M. ja Shojaosadati, S. A., Bioleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using *Aspergillus niger*, *J. Power Sources*, **2016**, 320, 257–266.
72. Zeng, G.; Deng, X.; Luo, S.; Luo, X. ja Zou, J., A copper-catalyzed bioleaching process for enhancement of cobalt dissolution from spent lithium-ion batteries, *J. Hazard. Mater.*, **2012**, 199–200, 164–169.
73. Zhang, X.; Xie, Y.; Lin, X.; Li, H. ja Cao, H., An overview on the processes and technologies for recycling cathodic active materials from spent lithium-ion batteries, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, **2013**, 15, 420–430.
74. Retriev Technologies, Lithium Ion, <http://www.retrievtech.com/recycling/lithium-ion>, (26.3.2018).



75. Umicore, Our recycling process, <http://csm.umicore.com/en/recycling/battery-recycling/our-recycling-process>, (27.3.2018).
76. Accurec, <http://accurec.de>, (7.4.2018).
77. Chen, L.; Tang, X.; Zhang, Y.; Li, L.; Zeng, Z. ja Zhang, Y., Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries, *Hydrometallurgy*, **2011**, *108*, 80–86.
78. Yang, Y.; Xu, S. ja He, Y., Lithium recycling and cathode material regeneration from acid leach liquor of spent lithium-ion battery via facile co-extraction and co-precipitation processes, *Waste Manag.*, **2017**, *64*, 219–227.